

SiC の表面分解法によるカーボンナノチューブ生成過程の解明と ナノチューブ膜の評価

名城大学理工学部応用化学科 丸山 隆浩, 榊原 悟史, 石黒 祐樹, 矢嶋 孝敏, 成塚 重弥
 自然科学研究機構 分子科学研究所 横山 利彦, 中尾 聡



(左から) 名城大学理工学部応用化学科 丸山 隆浩, 榊原 悟史, 石黒 祐樹, 矢嶋 孝敏, 成塚 重弥



(左から) 自然科学研究機構 分子科学研究所 横山 利彦, 中尾 聡



1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は優れた電気的特性や熱伝導性を有することから、発見以来エレクトロニクス分野への応用が期待されている [1]。CNT の電子物性は、その構造 (直径・層数・カイラリティ) により決定されるため [2]、トランジスタなどへのデバイス応用には特定の構造をもつ CNT のみを選択的に作製する技術が必要とされる。しかし、現在 CNT 作製法の主流となっている化学気相成長 (CVD) 法においても構造を完全に制御することは困難である。層数や直径に関してはある程度制御できるようになってきたものの、カイラリティを制御して CNT を成長させることは未だ不可能である。

本研究では、CNT を作製する手法として "SiC 表面分解法" に注目した。本手法は SiC の単結晶を真空中で高温に加熱することにより CNT を作製する手法で、1997 年に楠により発見された [3][4]。本手法では真空中での高温加熱により SiC 表面から Si 原子の脱離が生じ、表面に堆積した炭素が結晶化することで CNT が形成される (図 1)。

生成する CNT は、主に直径 2 ~ 5nm で 2 ~ 3 層程度のもが多く、触媒を使用しないため CNT 膜中に不純物がほとんど存在しない。また、SiC 基板と CNT 間の界面に触媒層が存在せず原子レベルで直接結合が形成されていることも大きな特徴である。さらに、ジグザグ型の CNT のみが成長するとされており、特定のカイラリティをもつ CNT が選択的に生成することは、応用上だけでなく結晶成長学的にも興味深い [5]。我々のグループではエレクトロニクス応用を視野に入れ、CNT の構造制御を目指して研究を進めているが、そのためには生成過程を理解することが不可欠である。これまで CNT の結晶成長や物性の評価を行うため、ナノテクノロジー総合支援プロジェクト、ナノテクノロジーネットワーク事業、ナノテクノロジープラットフォームなど文部科学省によるナノテクノロジー研究支援を積極的に活用してきた。本稿では、CNT 生成過程の解明に関して、これまで我々が行ってきた研究について概説する。また、最近進めている CNT 膜の配向性の評価や CNT と SiC の接合界面に関する研究についても紹介したい。

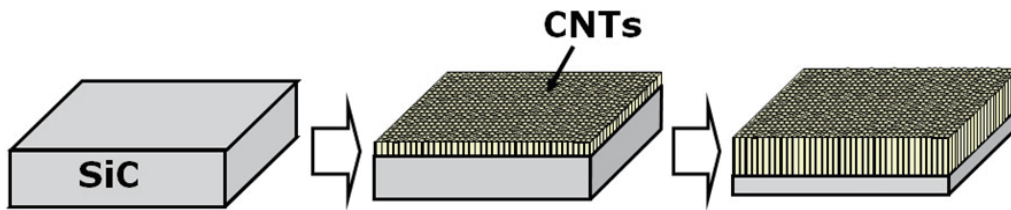


図1 SiC(000-1)表面からSiの脱離によりカーボンナノチューブが基板内部方向に成長していく過程。



2. 実験

SiC結晶には様々なポリタイプが存在するが、これまで6H、4Hと3CのいずれのタイプのSiCからもCNT生成が報告されている。また、SiCの{0001}面には極性が存在し、(0001)面(Si面)と(000-1)面(カーボン面)は区別される(図2)。(0001)面はGaNエピタキシャル成長用の基板やエピタキシャルグラフェン作製用として現在広く利用されているが、CNTの成長は主に(000-1)面において報告されており[4][5]、本研究ではCNT作製用に6H-SiC(000-1)基板を用いた。

生成過程の観察は、走査トンネル顕微鏡(STM)(JEOL JSPM-4500)を用いた。また、表面の元素分析をX線光電子分光(XPS)測定により、CNTの直径・層数の分析を透過電子顕微鏡(TEM)観察により行った。一方、作製したCNT膜の配向性評価の試みとして、吸収端近傍X

線吸収微細構造(NEXAFS)測定を行った。さらに、放射光を用いた高分解能光電子分光測定によりCNT/SiC接合の界面バンドアライメントの決定を試みた。なお、XPS測定とTEM観察は、ナノテクノロジー総合支援プロジェクト、ナノテクノロジーネットワーク事業、ナノテクノロジープラットフォームの支援を受け、分子科学研究所において実施した。また、NEXAFS測定は、ナノテクノロジーネットワーク「放射光を利用したナノ構造・機能の計測・解析」の支援を受け、立命館大学SRセンターのビームラインBL2において実施した。放射光を用いたCNT/SiC界面の光電子分光測定は、分子科学研究所小杉教授グループとの共同研究によりUVSOR-IIのビームラインBL-6Uにて行った。



3. CNT生成過程

HF処理後の6H-SiC(000-1)基板を超高真空STM装置内で加熱し、表面形状の変化をSTM観察により調べた。加熱時の真空度は 10^{-7} Pa台で観察は全て室温において行った。図3に各温度におけるSiC表面のSTM像を示す。800℃では図3(a)に示すように表面にテラス状の形状が形成された様子が観察された。XPS測定から本表面において部分的にSiの脱離が生じ、表面に炭素の堆積が始まっていることがわかった。1100℃では表面への炭素の堆積が進み、図3(b)のSTM像にみられるような1~2nmサイズの粒子状の炭素の存在が観察された。1200℃に加熱後には、図3(c)に示すように全面に2~4nmサイズの半球状の構造が形成されていた。また、その拡大図(図3(d))から、半球状の構造の表面に0.2-0.4nmの微小なパターンの存在が観察された[6]。

この微細なパターンについて調べるため、真空加熱炉で1250℃で加熱したSiC(000-1)基板表面に対してもSTM観察を行った。図4に得られたSTM像を示す。STM装置内で加熱を行った試料と同様、2~5nm程度のサイズの炭素から成る微細な構造体が表面全面に観察された[7]。これらの構造体は高さが2~4nm程度の半球状であったが、図4(a)に示すように半球状から歪んだ構造をとっているものも観察された。一般にSiC表面分解法では、

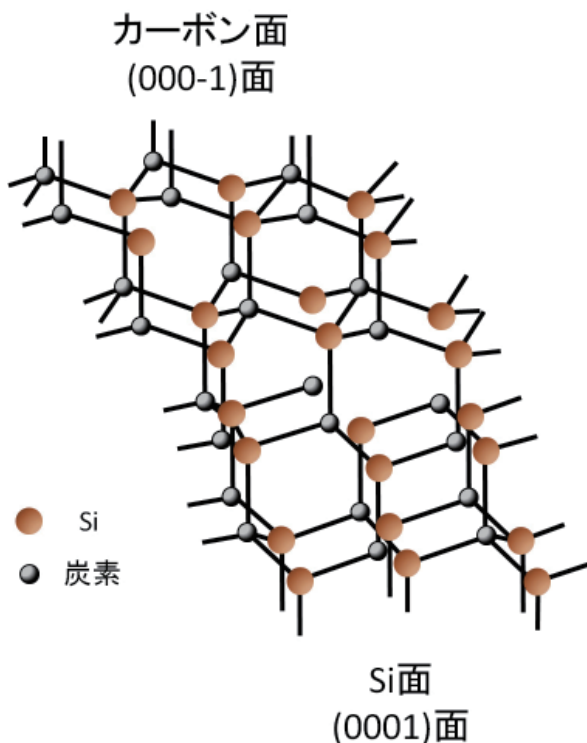


図2 SiC結晶の(0001)面(Si面)と(000-1)面(カーボン面)。

1200°C以上の加熱で基板表面に垂直方向にCNTが形成されることから、これらの半球状の構造体はCNT先端の"カーボンナノキャップ" (図4 (d)) に相当していると考えられる. 図4(a)の点線で囲まれた部分の拡大図を図4(b)と(c)に示す((b)と(c)は同じ部分のSTM像であるが, (c)には, 説明のためマーカが記されている). 図4 (b)の像に示されるように, カーボンナノキャップの表面に0.1~0.2nm程度の大きさの多角形から成る微細なパターンが観察された. また, 多角形の多くは他の6個の多角形で周囲を囲まれていたが(例えば, 図4 (c)の大きい○印のついた多角形), 中には5個の多角形で囲まれているもの(図4 (c)の□印のついた多角形)も存在した. グラ

フェンの炭素間結合距離が0.142nmであることとその配列パターンから, この多角形はカーボンナノキャップ表面の六員環に起因していると考えられる. また, 周囲に5個の多角形しかない□印の多角形はカーボンナノキャップに含まれる五員環に相当していると思われる. すなわち図4のSTM像にはカーボンナノキャップ中の六員環と五員環がともに観察されていることがわかる. SiC表面分解法ではSiCの表面から内部に向かってCNTが伸びて成長していくが, 本結果は, CNTが結晶内部に成長する前に, まず, 半球状のグラフェン構造(カーボンナノキャップ)がSiC表面に形成されることを示している [7].

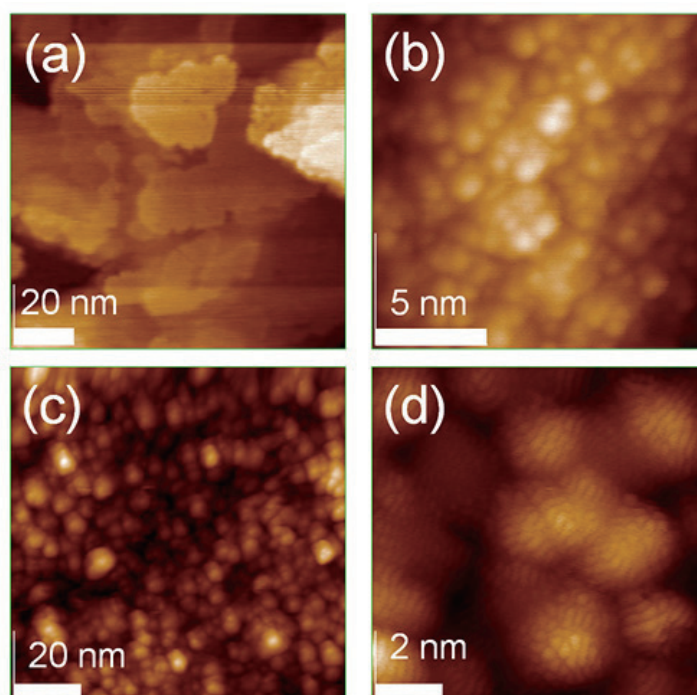


図3 超高真空中で加熱を行ったSiC(000-1)面のSTM像.
(a) 800°C, (b) 1100°C, (c), (d) 1200°C ((d)は(c)の拡大図).

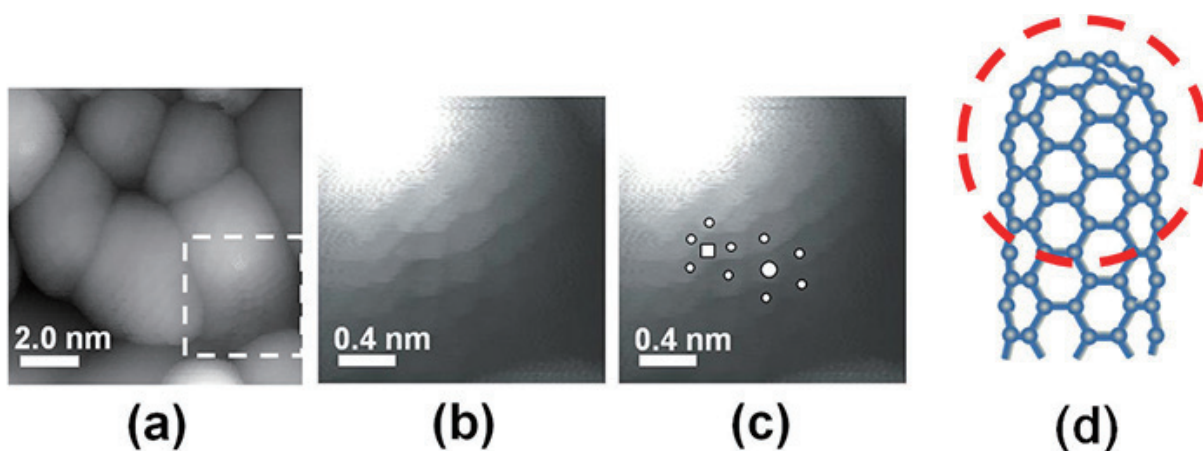


図4 (a) 真空加熱炉中で1250°Cで加熱を行ったSiC(000-1)面のSTM像.
(b), (c)は(a)のSTM像中の点線部分の拡大図.
(b)と(c)は同じSTM像であるが, (c)には説明のため図中にマークを記す.)
(d) カーボンナノチューブと先端のカーボンナノキャップ.



4. 酸素圧力と温度とカーボンナノキャップ形成の関係

CNTの長さ制御のためには、SiC表面の分解速度を制御することが重要となる。SiC表面からのSiの脱離は一般に、 $\text{SiC} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{気相}) + \text{C}(\text{固相})$ 、等の反応過程により生じると考えられる [8]。そのため、酸素雰囲気圧力とSiC表面の分解の関係についてXPS測定により調べた。図5は、酸素圧力 10^3Pa 、 10^4Pa 、および超高真空中において 1270°C で30分間加熱した後のSiC(000-1)表面のC1sのXPSスペクトルである。各スペクトルは285eVのピーク強度が同一になるように規格化してある。283eV付近のピークはSiC中の炭素に起因し、285eV付近のピークは表面に堆積した炭素、もしくはカーボンナノキャップによるものである。図から、酸素圧力が下がるにつれ、SiCのピークの相対強度が減少していることがわかる。すなわち、酸素の存在によりSiCからのSiの脱離が促進されることが確認された [9]。

さらに、SiCの分解は温度にも依存することから、温度・酸素雰囲気圧力とSiC表面状態との関係を、XPSおよびSTMにより詳細に調べた結果をまとめたものを図6に示す。図中、○は表面にカーボンナノキャップが形成された場合を、□はカーボンナノキャップの形成はみられないが炭素の堆積が生じていることを示す。また、■はSiO₂層が形成されたことを示し、▲はわずかにSiO₂がみられた場合を示す。図より低温・高酸素圧力側でSiO₂が形成し、高温・低酸素圧力側で炭素の堆積が生じていることがわかる。また、酸素圧力にかかわらず 1200°C 以上でのみカーボンナノキャップが形成された。SiC(000-1)面の加熱後の表面状態と酸素圧力・温度との関係については、SongとSmithらによる報告があり [8]、低温・高

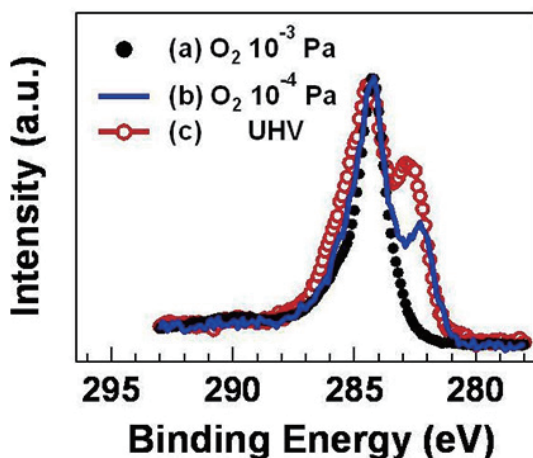


図5 加熱中の酸素圧力がそれぞれ、(a) 10^2Pa 、(b) 10^3Pa 、(c) 超高真空 (10^7Pa 台) 下で、 1270°C で30分加熱後のSiC(000-1)面のC1s XPSスペクトル。

酸素圧力領域でSiO₂が形成されるPassive oxidationが、高温・低酸素圧力領域では炭素の堆積が生じることが報告されている。また、両反応の温度・圧力領域の境界に、Siと炭素の両者が脱離するActive oxidationを観察している。彼らの報告している、Passive oxidationとActive oxidation、およびActive oxidationと炭素が表面堆積する領域の境界線を図中に実線と点線で示すが、今回SiO₂が形成された領域と炭素の堆積（もしくはカーボンナノキャップの形成）が生じた領域の境界とよく一致している（Active oxidationに関しては圧力・温度領域が狭いためか、今回は明確には観察されなかった）。この結果から、カーボンナノキャップの形成は、炭素の堆積が生じる圧力・温度領域で、かつ、 1200°C 以上が必要であることが分かる [9]。また、酸素圧力が高いほどSiCの表面分解が進むことから、炭素の堆積が生じる領域（図中の実線の左下側）の中では、同じ温度では高酸素圧力側（図中の境界線（点線）に近い側）ほどCNTの成長速度が速くなると予想される。



5. CNT膜の配向性の評価

SiC表面分解法により高密度・高配向したCNTが形成されるが、CNTの配向性の定量的な評価は難しい。TEM像は直観的にはわかりやすいが試料のごく一部しか観察していないため膜全体の平均的な評価を行うことは困難である。また、ラマンスペクトルの偏光依存性から配向性を評価することも行われているが、CNTのラマンスペクトルは励起光のエネルギーに形状が強く依存し、特定のカイラリティのCNTからの散乱が強く含まれてしまう。そのため、CNT膜を平均的に評価しているとは言い難い。そこで、吸収端近傍X線吸収微細構造（NEXAFS）スペク

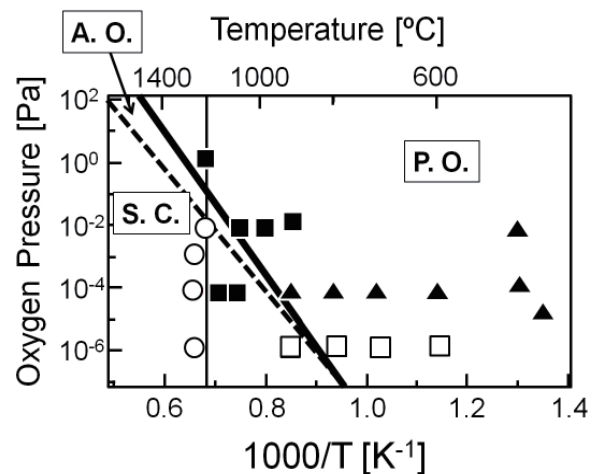


図6 SiC(000-1)面の加熱後の表面状態と加熱温度・酸素圧力の関係 (○：カーボンナノキャップの形成、□：炭素の堆積、■：SiO₂膜の形成、▲：微量のSiO₂の存在)。実線はPassive oxidation (P.O.)とActive oxidation (A.O.)の境界線、点線はActive oxidation (A.O.)と炭素の堆積 (S.C.)の境界線(文献 [8])。

トルの測定による配向性評価を試みた。一般に X 線吸収における遷移強度は双極子近似により、

$$\mu \propto \left| \langle \psi_f | \vec{E} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad \dots (1)$$

と表わされる。(ψ_i, ψ_f, E_i, E_f はそれぞれ始状態、終状態の軌道の波動関数とエネルギー、 \vec{E} は入射 X 線の電場ベクトル、 \vec{r} は励起される電子の座標、また、 $\hbar\omega$ は X 線のエネルギー)。炭素材料の C 1s の NEXAFS スペクトルには、吸収端近傍に非占有 π^* 軌道への遷移による鋭いピーク (π^* 共鳴ピーク) が存在するが、始状態の 1s 軌道は球対称であるため、そのピーク強度は π 軌道と入射 X 線の電場ベクトルの相対的な配置に強く依存する。そのため、C 1s NEXAFS スペクトルの入射 X 線の角度依存性を測定することにより、 π 軌道の方向や CNT の配向性を評価することができる。図 7 上に全電子収量法により測定した NEXAFS スペクトルの入射 X 線角度依存性を示す (角度は、SiC 表面と入射光のなす角度。90° が垂直入射に対応)。さらに、図 7 から得られた π^* 共鳴ピーク強度と入射 X 線角度の関係をプロットしたものを図 8 (a) に示す。入射角度が小さくなるほど π^* 共鳴ピーク

強度が減少していることがわかる。これは、CNT が表面垂直方向に配向しているため、入射 X 線の角度を低角にすると、電場ベクトルと π 軌道の成す角が直角に近くなり π^* への遷移強度が減少するためである (図 7 下)。

式 (1) から、電場ベクトル E と π 軌道の成す角度 δ と遷移強度の関係は、

$$\mu \propto \cos^2 \delta \quad \dots (2)$$

と表わされる。CNT はグラフェンシートを円筒状に巻いた構造をとっているため、CNT 軸と π 軌道は常に直交している。そのため、今回の垂直配向した CNT の場合、 π 軌道は、SiC 表面に対して平行となっている。また、電場ベクトル E は入射 X 線に対して垂直であるから、(2) の関係を入射 X 線と π 軌道の成す角度 θ を用いて書き直すと、

$$\mu \propto \sin^2 \theta \quad \dots (3)$$

となる。すなわち、遷移強度は $\sin^2 \theta$ に比例する。測定した π^* 共鳴ピーク強度を、実際に $\sin^2 \theta$ に対してプロッ

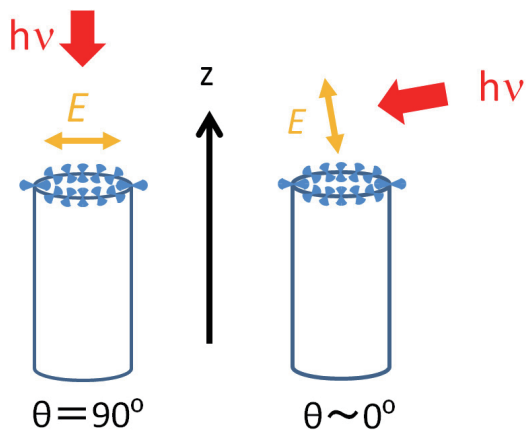
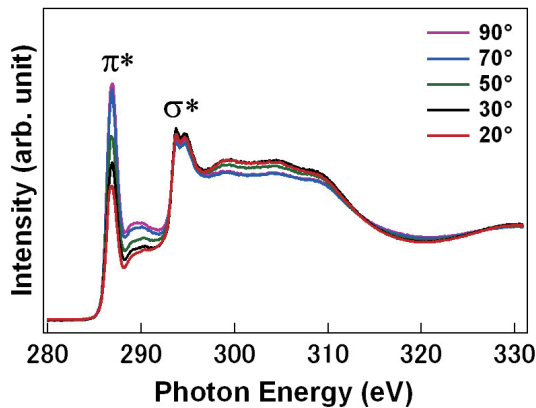


図 7 (上) SiC 表面分解法により形成した CNT 膜の C 1s NEXAFS スペクトルの入射 X 線角度依存性 (角度は入射 X 線と CNT 膜表面の成す角度)。

(下) カーボンナノチューブのグラフェンシートの π 軌道 (青) と入射 X 線の角度・電場ベクトルの関係。

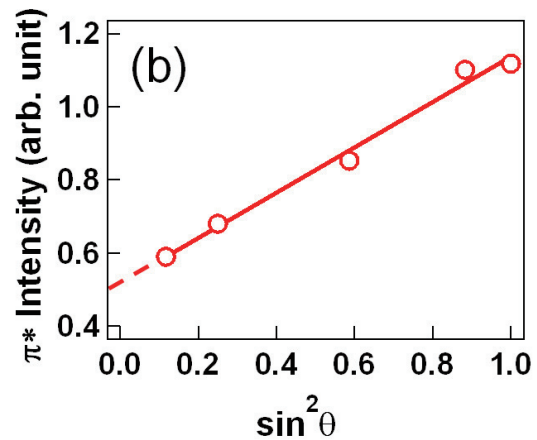
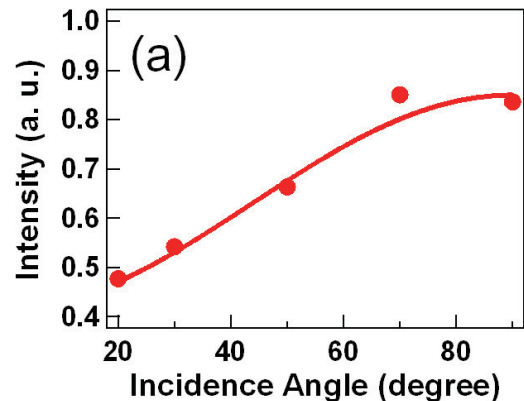


図 8 (a) X 線の入射角度と π^* 共鳴ピーク強度の関係、(b) π^* 共鳴ピーク強度を入射 X 線とカーボンナノチューブ軸の成す角度 θ の $\sin^2 \theta$ に対してプロットしたものを。

トしたところ、図 8 (b) のような結果となった。 $\sin^2 \theta$ に対し、 π * 共鳴ピーク強度は 1 次関数的に変化するが、(3) 式とは異なり完全な比例関係には無い。

全ての CNT が垂直配向している場合 (全てのグラフェンシートが表面垂直方向を向いている場合)、 π * 共鳴ピーク強度は $\sin^2 \theta$ に比例することから、CNT の配向度をオーダーパラメータ (OP) を用いて評価を行った。まず、図 8 (b) より入射 X 線の角度 $\theta = 0^\circ$ のときの π 共鳴ピーク強度の値、 (I_{\parallel}) を外挿により求め、 $\theta = 90^\circ$ の時の値、 (I_{\perp}) を用いて、以下の式で定義されるオーダーパラメータ (OP) を算出した。

$$OP = (I_{\perp} - I_{\parallel}) / (I_{\perp} + I_{\parallel}) \quad \dots (4)$$

図 8 (b) から得られる値を用いると SiC 表面分解法で作製した CNT 膜の場合、OP が 0.38 と見積もられた。HOPG のように配向性のよいグラファイトの場合、(グラフェンシートが表面平行方向と置き換えて計算すると) OP の値はほぼ 1 となるが、本 CNT 膜の OP の値はこれよりかなり小さい。この原因として、CNT 自体の配向性が完全でないことに加え、NEXAFS の測定領域が表面から数 nm と浅いため、CNT 先端のカーボンナノキャップの影響が入ってしまったことが考えられる。しかし、CVD 法で作製した CNT 膜に対し、OP の報告されている値が 0.08 ~ 0.145 程度であるのに比べると、SiC 表面分解法で作製した CNT 膜の OP は大きく、CNT 膜としては配向性自体はかなり良いといえる [10]。



6. CNT/SiC 接合の電気的特性

SiC 表面分解法は触媒無しに CNT 膜を成長することができるため、接合面に触媒などの界面層が存在せず、CNT と SiC が界面において原子レベルで直接結合を形成していることも大きな特徴である。これは、半導体のヘテロ接合同様の接合が CNT と SiC の間に形成されていることを意味する。本研究ではこの点に注目し、CNT/SiC 接合界面を形成し、その電気的特性について調べた。CNT 膜表面と SiC 表面にそれぞれ Au と Ni でオーミック電極を形成し、両電極間に電圧を印加することで接合界面の電気的特性を調べた。図 9 (a) に電流-電圧特性の測定結果を示す。CNT 膜から SiC 側に電流が流れる場合に順方向となる整流特性がみられた [10]。なお、測定前に Au 電極と CNT 膜の界面の TEM 観察を行い、CNT 膜中への Au の拡散は生じていないことを確認している (図 9 (b))。

接合界面が整流特性を示すことから、より詳細に界面の電子構造を調べるため、高分解能光電子分光測定を行った。図 10 に CNT 膜の価電子帯光電子スペクトルを示す。同条件で測定した Au のスペクトルと同じエネルギー位置に状態密度の立ち上がりが存在することから、CNT 膜は金属的であることがわかる。さらに、厚さ数 nm の CNT 膜の測定を行い CNT と SiC の界面におけるバンドアライメントの決定を行った。その結果、図 11 に示すように、CNT と SiC 界面において 1.38eV の障壁層が存在していることが明らかとなった [11]。すなわち、CNT/SiC 接合は、いわゆるショットキー接合となっており、この結果、

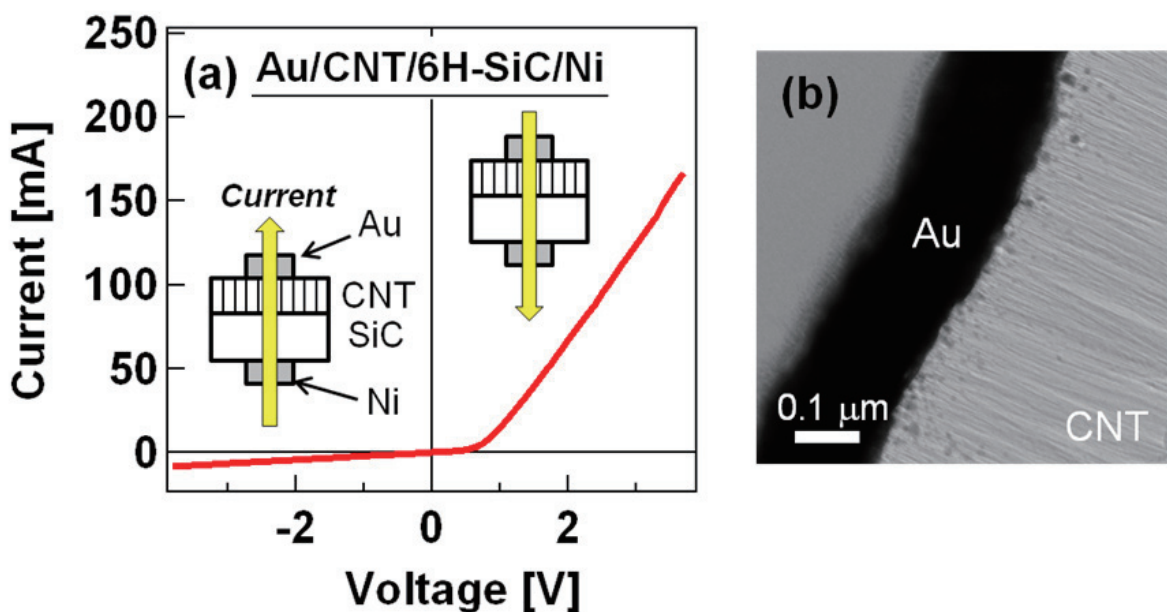


図 9 (a) カーボンナノチューブ /6H-SiC(000-1) 接合界面の電気的特性、
(b) カーボンナノチューブ膜と Au 電極の断面 TEM 像。

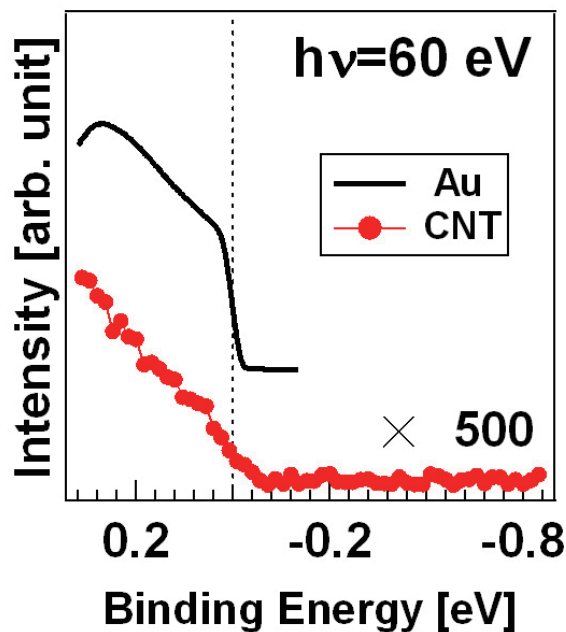


図10 $h\nu=60\text{eV}$ で測定したCNT膜とAuの価電子帯光電子スペクトル.

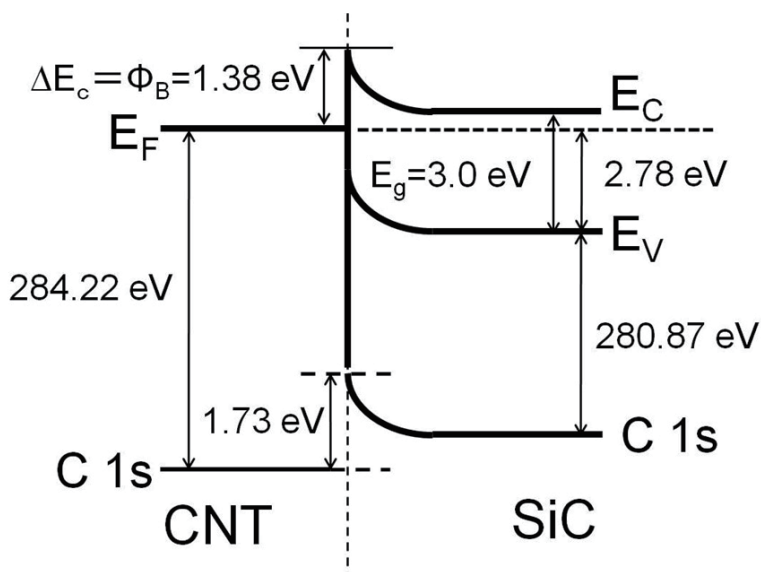


図11 光電子分光測定により決定したカーボンナノチューブ/6H-SiC(000-1) 接合界面のバンドダイアグラム.

整流特性が生じたことが明らかとなった. SiCのショットキー接合は, 複数の金属電極において報告されているが, 金属的なCNT膜とも高い障壁層をもつショットキー接合が形成されることは興味深い.



7. まとめ

我々のグループが進めているSiC表面分解法によるCNT生成に関する研究の一端について紹介した. SiC表面分解法は結晶成長学的にも興味深いCNT生成手法であるが, 応用を見据えた場合, CNTの結晶性や均一性など改

善点が多い. 今後, 生成メカニズムの解明とCNT膜質の向上の両者を並行して研究を進めていく予定である.

透過電子顕微鏡(TEM)観察, X線光電子分光(XPS)測定, 収束イオンビーム(FIB)加工など, 本実験の多くは文部科学省によるナノテクノロジープラットフォーム他の支援を受けることにより, 分子科学研究所において実施した. 横山利彦教授を初め, 分子科学研究所の方々には多くのご協力をいただいた. また, 放射光を用いた光電子分光測定は, 分子科学研究所の小杉信博教授のグループとの共同研究の成果である.

- [1] S. Iijima, Nature **354**, 56-58 (1991) .
- [2] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Physical Properties Carbon Nanotubes; Imperial College Press: London (1998).
- [3] M. Kusunoki, M. Rokkaku, and T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. **71**, 2620-2622 (1997).
- [4] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, and N. Shibata, Appl. Phys. Lett. **77**, 531-533 (2000).
- [5] M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, T. Hirayama, and N. Shibata, Chem. Phys. Lett. **366**, 458-462 (2002).
- [6] T. Maruyama, H. Bang, Y. Kawamura, N. Fujita, K. Tanioku, T. Shiraiwa, Y. Hozumi, S. Naritsuka, and M. Kusunoki, Chem. Phys. Lett. **423**, 317-320 (2006).
- [7] Y. Bang, Y. Ito, Y. Kawamura, E. Hosoda, C. Yoshida, T. Maruyama, S. Naritsuka and M. Kusunoki, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 372-374 (2006).
- [8] Y. Song and F. W. Smith, Appl. Phys. Let. **81** (2002)3061.
- [9] T. Maruyama, H. Bang, N. Fujita, Y. Kawamura, S. Naritsuka and M. Kusunoki, Diamond & Relat. Mater. **16**, 1078-1081 (2007).
- [10] T. Maruyama, Y. Ishiguro, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Amemiya, H. Ishii, T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 055102 (2012).
- [11] T. Maruyama, S. Sakakibara, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Yamane, and N. Kosugi, Appl. Phys. Lett. **101**, 092106 (2012).

(名城大学理工学部応用化学科 丸山 隆浩)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム
自然科学研究機構 分子科学研究所
☎ 0564-55-7345
E-mail yokoyama@ims.ac.jp

ホームページ
<http://nanoims.ims.ac.jp/ims/>