

カーボンナノチューブ生成触媒とシリコン表面の反応 に関する光電子分光研究

渡辺義夫^a, 鈴木哲^a, 本間芳和^a, 鈴木峰晴^b, 北田隆行^b, 荻原俊弥^b, 田中彰博^c, 木村昌弘^d
VLAICU Aurel Mihai^e, 吉川英樹^e, 福島 整^e

^aNTT 物性基礎研, ^bNTT-AT, ^cULVAC-PHI, ^dスプリングエイトサービス(株)

^e 独立行政法人 物質・材料研究機構

背景: 今日、カーボンナノチューブのデバイス応用を目指して、多くの研究機関でナノチューブの形成制御の研究が行われている。これらナノチューブ形成制御では、予め基板上にナノチューブ生成の触媒となる金属を特定の領域あるいは所望の位置に形成した後に、化学気相成長法 (CVD) でナノチューブを成長する方法で選択的成長あるいは形成位置制御を行う試みがなされている。しかしながら、選択的成長あるいは位置制御もさることながら、成長するナノチューブの構造制御もデバイス応用の面からも重要であり、これには触媒となる金属の状態が大きく関わっている。触媒金属の状態は基板との反応により大きく変化することから、触媒金属と基板との界面反応を観測・解明することで、触媒作用を明らかにし、さらには触媒特性の制御を可能にすることが望まれる。

これまでカーボンナノチューブの CVD 成長の実験から、基板温度がナノチューブ生成に大きく影響し、単層ナノチューブ生成には狭い温度幅のみで生成可能であることが分かっている [1]。しかしながら、その起源に関しては気相成長ということも相俟って、詳しく調べられていないのが実情である。そこで本研究では、上記の実験結果に基づき、温度を変化させた場合の触媒金属と基板との界面反応を高分解能の光電子分光を用いて解析する。特に、超高真空中で昇温しながら、その場で光電子スペクトル観測を行うことで、温度に依存した金属触媒薄膜の凝集化、界面反応による状態変化を捉え、反応過程の解明を行うことを目的とする。

実験: 表面を清浄化した Si(001) 基板と SiO₂ 熱酸化膜 (約 100 nm 厚) で表面を被覆した Si(001) 基板を準備し、電子ビーム蒸着法で 1 nm 厚の Co 超薄膜を形成した試料を用いた。実験は SPring-8 BL15XU に設置されている角度分解光電子分光装置 (DAPHNIA) により実施し、励起エネ

ルギーは 3000 eV を用いた。実験では測定室チャンバ内の超高真空中で試料昇温中あるいは室温まで冷却の後、光電子分光測定を実施した。

結果と考察: 図 1 は、それぞれ表面清浄化 Si(001) 基板と SiO₂ 熱酸化膜で被覆した Si(001) 基板の試料に対して、昇温した場合の Co 2p 光電子スペクトルの変化を示している。2つの光電子スペクトル変化を比較して明らかな通り、光電子スペクトル変化が基板表面に大きく依存していることが分かる。実際、表面清浄化

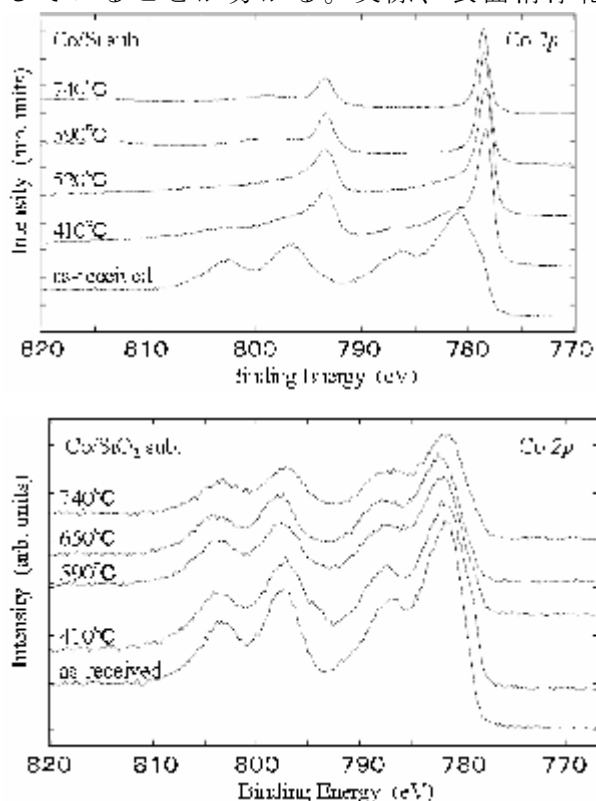


図 1 表面清浄化 Si(001) 基板と SiO₂ 熱酸化膜被覆 Si(001) 基板の試料に対する Co 2p 光電子スペクトル

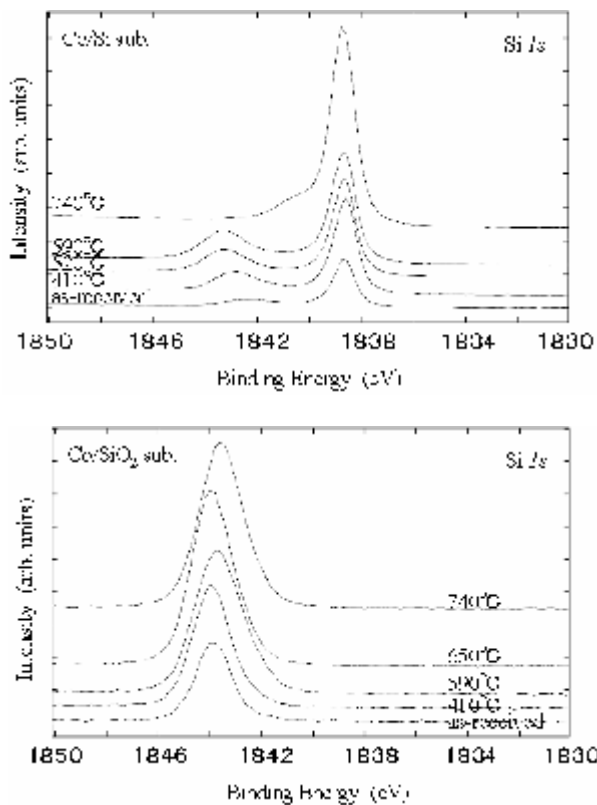


図2 表面清浄化 Si (001) 基板と SiO₂ 熱酸化膜被覆 Si (001) 基板の試料に対する Si 1s 光電子スペクトル

Si (001) 基板上では、400℃当たりから早くも触媒金属であるコバルトの還元反応が生じている。一方、SiO₂ 熱酸化膜被覆 Si (001) 基板の場合には、その反応は観測されない。さらに、この表面清浄化 Si (001) 基板に観測されるコバルトの還元反応に対応して、図2で示した Si 1s 光電子スペクトルから、Si 基板側では酸化反応が生じていることが分かる。このことは、コバルト表面を酸化していた酸素が超高真空中での昇温により、Si 基板側に移動して Si を酸化させたと考えられる。

また、図3は、それぞれ試料に対して、昇温した場合の Co 3p 光電子スペクトルの変化を示している。740℃の場合には、SiO₂ 熱酸化膜被覆 Si (001) 基板では、表面清浄化 Si (001) 基板に比べて、光電子スペクトル強度が大幅に小さいことから、SiO₂ 上ではコバルトが凝集すると共に、マイグレーション速度が大きいため表面上から掃き出されて、実質的なコバルト密度が減少していると考えられる。実際、走査型電子顕微鏡を用いて加熱実験後の試料表面を観察したところ、凝集したコバルト微粒子の密度の違いを観測している。

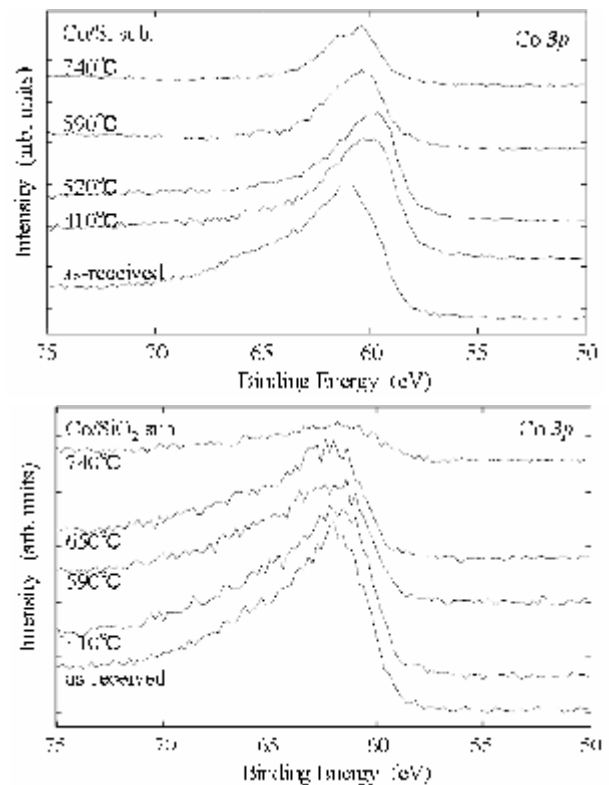


図3 表面清浄化 Si (001) 基板と SiO₂ 熱酸化膜被覆 Si (001) 基板の試料に対する Co 3p 光電子スペクトル

以上、これまでの光電子スペクトル解析により、基板表面に依存した触媒金属の反応および状態変化が明らかになった。今後は、他の光電子スペクトル解析を行うことで反応過程の詳細を明らかにする。

[1] Y. Homma, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Part2, 41, L89-L91 (2002).