

ナノチューブ成長用触媒金属の Si 清浄表面および
酸化膜表面における反応過程の SPELEEM による研究
**SPELEEM study on reaction of metal catalyst for carbon
nanotubes on clean and oxidized Si surfaces**

前田文彦¹、日比野浩樹¹、鈴木哲¹、渡辺義夫²、郭方准³
Fumihiko Maeda¹, Hiroki Hibino¹, Satoru Suzuki¹, Yoshio Watanabe², and FangZhun Guo³

¹NTT 物性科学基礎研究所、²NTT アドバンステクノロジ、³高輝度光科学研究センター

¹NTT Basic Research Laboratories, ²NTT Advanced Technology Co.,

³ Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

Co は、カーボンナノチューブの構造決定において重要な役割を果たす触媒金属の 1 つである。今回 Co の状態制御によりカーボンナノチューブ成長を制御する目的で、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU を用いて Co の Si 基板上における反応について SPELEEM によるその場観察を行った。清浄表面が露出したボイドと酸化膜が混在する表面に Co 薄膜を形成して昇温過程で局所的な元素分布を測定したところ、酸化膜上では Co は容易に移動するが清浄表面上ではほとんど移動しないことを見出した。特に酸化膜上では、約 600°C で Co が移動開始する閾温度があることが判明した。以上により、Co の質量輸送が基板表面状態に大きく依存することを明らかにした。

In order to control the formation of Co nano-particles, which act as catalyst for the growth of carbon nanotube, surface reactions of the Co on Si substrate surfaces were investigated by using *in situ* SPELEEM at the beamline BL27SU of the SPring-8. A Co thin film was formed on the Si substrate, where the void area of clean surfaces and oxide thin film area coexist. The changes in the microscopic distribution of Co atoms were observed during the sample heating process. From this experiment, we found that Co atoms fairly migrate on the oxide surfaces while Co atoms hardly move on the Si surface area. Particularly, Co atoms start to move at the threshold temperature about 600°C on the oxide surface. These results indicate that the mass transport of Co extremely depends on the surface conditions.

研究の背景と目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、現段階でのナノテクノロジーの最大の発見と言われ、その特異な物性から広い応用範囲が見込まれ

ている物質である。特に CNT の物性は、構造(径やカイラリティ)によって大きく異なるため、CNT を制御して作製する手法の開発が進められている。この CNT 作製の制御におい

て最も重要なパラメータの一つが、触媒微粒子である。

例えば、CVDによりCNTを作製する際に使用されるCoやFe等の金属微粒子は、触媒として働き、单層か多層かなどのCNTの形態及び径が微粒子のサイズによって決定されると考えられている。しかしながら、通常基板として使用されるSiと触媒金属は緩衝層となっている酸化膜が脱離することによって反応し、触媒金属がシリサイド化することによって触媒活性が失われてしまう。そのため、基板Siとの反応過程を理解することは、触媒粒子の状態を制御する上で非常に重要であり、我々はSi基板上における触媒金属の表面反応について研究を進めている。¹⁾

この研究を進める過程で、Si基板上におけるCoの反応について、CNTを成長する温度である600°C～700°Cにおいて酸化膜は残っているがコバルトはシリサイド化しているという興味深い状態が存在することを見出した。この現象を理解するためには、Si基板上に形成した酸化膜上における触媒金属のミクロスコピックな元素・化学状態の分布について情報が必要である。そこで、局所的なX線吸収スペクトルを高い空間分解能で測定できるSPELEEMを用いて表面反応の解析を行った。特に、触媒金属薄膜をSi酸化膜上に形成すると、触媒金属が存在しない場合に比べて酸化膜の脱離温度が低下して酸化膜が脱離した部分から基板と接触した触媒金属がシリサイド化すると予測される。そのため、あらかじめ清浄表面が酸化膜中にボイドとして露出した基板を用意して、表面状態の違いに注目して実験を行った。

実験

用いたビームラインはBL27SUで、エンドステーションとしてSPELEEMの装置を接続して実験を行った。試料は、1.8nmの熱酸化膜を形成したSi(001)基板で、実験装置に導入後、超高真空中で加熱することによって約1μmの清浄表面が露出して酸化膜と共に存する表面を作製した。この試料にCoを5ML蒸着して、加熱する過程におけるLEEM/PEEM像をその場で観察した。また、励起光の波長を掃引しながらPEEM像を取得することにより、局所領域の吸収端スペクトルを測定した。

結果と考察

図1は、Co L吸収端直上の励起光エネルギー778.5eVで観察した基板温度400°CにおけるPEEM像(2次電子の部分収率像)である。暗い部分(a)が清浄表面上にCo薄膜がある領域で、明るい部分(b)が酸化膜上にCo薄膜が形成されている領域を示している。このPEEM像の領域a,bについて、励起光のエネルギーを変えてその強度を測定することにより得られたCo L端吸収スペクトルを図2に示す。上図は領域aから、下図は領域bから得られた結果である。清浄表面にCo薄膜

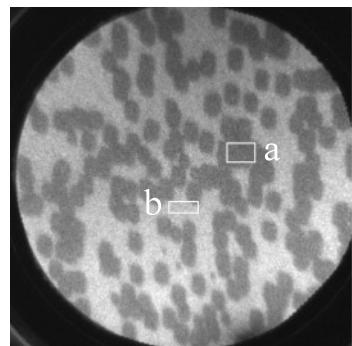


Fig. 1 PEEM image of the sample. The diameter of field of view (FOV) is 30 μm, and the excitation photon energy was 878.5 eV.

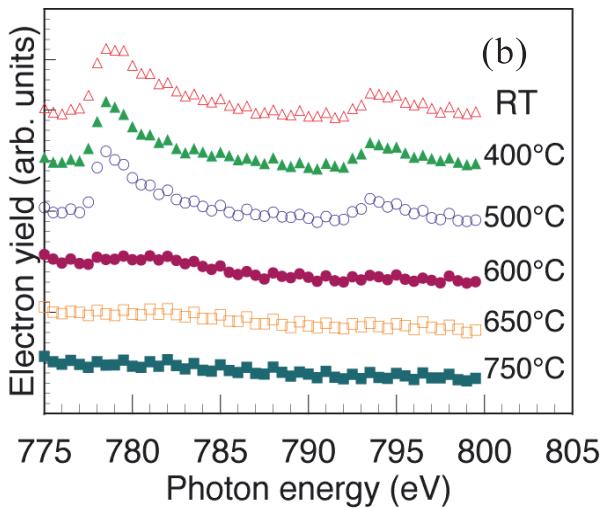
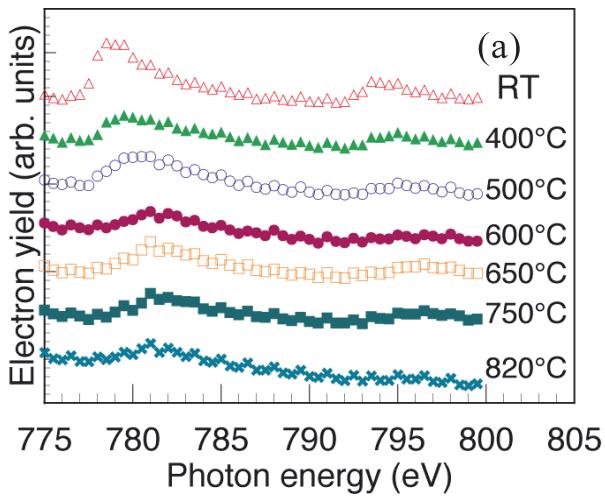


Fig. 2 Co L-edge XAS captured from the clean surface (a) and oxide surface (b).

が形成された領域 a では、400°C の加熱で既にスペクトルが変化している。しかし領域 b では、600°C になって初めてスペクトルが変化している。酸化膜上であっても 600°C 程度の加熱でコバルトはシリサイドとなる¹⁾ことから、高温での吸収スペクトルはシリサイドに対応するものと同定できる。

図 3 は、図 2 に示したスペクトルから得られた a, b の領域に対する Co L 端エッジジャンプの昇温過程における変化である。この図からそれぞれの領域に存在する Co 量を評価することができる。領域 a では、400°C に加熱するまでに半減するが、その後ほぼ一定と

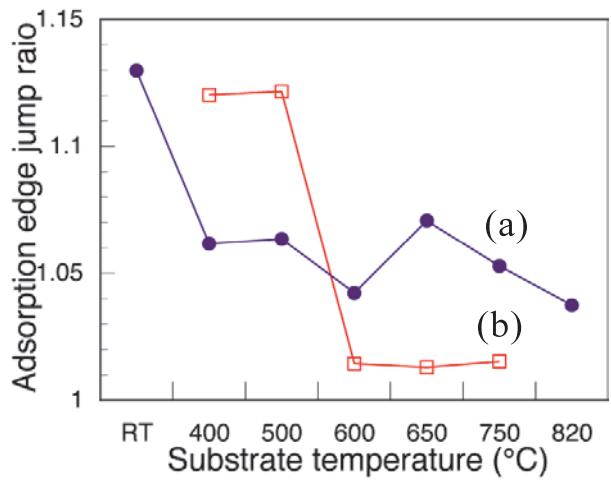


Fig. 3 Substrate temperature dependence on the edge jump of Co L-edge XAS normalized by background captured from the clean surface (a) and oxide surface (b).

なっている。図 2 におけるスペクトルの変化と合わせると、清浄表面上では、400°C に昇温する以前に Co がシリサイド化して清浄表面上に固定化されていることを示す。

一方、領域 b では 600°C に昇温する際にノイズレベルにまで急激に減少している。この結果は、Co が拡散して酸化膜の表面からほぼ消失したことを示している。また、図 2 (b) の吸収スペクトルでは、500°C まで Co が金属であることを示しており、化学状態の違いが 2 つの領域における Co の輸送現象の差に大きく影響したと考えられる。また、以前のマクロな測定¹⁾では酸化膜 Co シリサイドが混在することが示されたが、この結果は酸化膜上には Co シリサイドは形成されないことを示している。以上の結果は、数 nm の薄い酸化膜を形成した Si 基板を用いて触媒金属薄膜を形成した場合、加熱過程で酸化膜にピンホールが開くなど何らかの原因で触媒金属が基板面に接触してシリサイドが形成されることを示唆している。

以上の結果は、SPELEEM によるミクロスコピックなスペクトロスコピー観測によって

初めて解明できた結果である。微小領域の構造と化学状態の解析ができる SPELEEM は、ナノテクノロジ材料の制御という観点で非常に有効なツールであることを示している。

参考文献

- 1) F. Maeda et. al., Physica E, **24** (2004) 19.

論文発表状況・特許状況

- [1]前田文彦, 日比野浩樹, 鈴木哲, 小林慶裕, 渡辺義夫, 郭方准, 第 18 回日本放射光学会年会.
- [2]前田文彦, 日比野浩樹, 鈴木哲, 小林慶裕, 渡辺義夫, 郭方准, 第 52 回応用物理学関係連合講演会.

キーワード

- SPELEEM (Spectroscopic Photo Emission and Low Energy Electron Microscope)
- 単色化された放射光を照射すると試料表面から光電子が放出される。この放出された光電子を拡大して像を得るものを光電子顕微鏡(PEEM: Photoemission Electron Microscope)と呼ぶ。その際、分光器を用いることによりエネルギー分解した光電子分光像がえられ、元素、化学状態の情報が得られる。また、本装置は同一視野に対して電子銃からの電子を試料表面に照射して反射した電子のコントラスト像を得る低速電子顕微鏡(LEEM: Low Energy Electron Microscope)の機能も備えて構造の情報も得ることができる。これらの機能を用いて構造、元素、化学状態の分布を相関をもって調べることができる。