

金属電極上に垂直配向したカーボンナノチューブの根元構造の解明

Determination of end-bonded contact structure of vertically aligned carbon nanotubes on metal electrodes

二瓶瑞久、近藤大雄、川端章夫、佐藤信太郎、栗野祐二

Mizuhisa Nihei, Daiyu Kondo, Akio Kawabata, Shintaro Sato and Yuji Awano

(株)富士通研究所 ナノテクノロジー研究センター

Nanotechnology Research Center, Fujitsu Laboratories Ltd.

熱フィラメント CVD 法により Ti 電極上に垂直配向成長した多層カーボンナノチューブの根元構造について、大型放射光施設 Spring-8 の BL13XU を使って、X 線回折による構造解析を行った。微小角入射法を用いて表面感度を飛躍的に増大させることにより、カーボンナノチューブと Ti 電極の接合界面のチタンカーバイド微結晶(TiC)を初めて観察することに成功した。

The end-bonded contact structure of vertically aligned carbon nanotubes on metal electrodes was investigated using the x-ray diffraction (XRD). We have succeeded in observing titanium carbide (TiC) structures between carbon nanotubes and titanium electrodes by strongly increasing the surface sensitivity using the grazing incidence XRD method.

背景と研究目的

我々はナノマテリアルとして有望なカーボンナノチューブを次世代の高電流密度に耐えうる配線材料候補と位置づけ、金属電極上で多層カーボンナノチューブの CVD 成長技術開発を行っている。このとき、ナノチューブと金属電極間の電氣的なコンタクト抵抗の低減が重要な課題である。これまでに Ti 電極と触媒金属 (Ni または Co) の積層構造を用いることによって、ナノチューブ CVD 成長と同時に低抵抗オーミックコンタクト形成を実現した[1]。この低抵抗コンタクトの形成メ

カニズムとして、Ti 電極とナノチューブ間における炭化物形成、あるいは CVD 雰囲気下の他元素との結合等が考えられる。しかしながら、現状では対象が微細すぎて、これまでには有効な評価を見出せていなく、コンタクト抵抗低減のメカニズムが明確ではなかった。そこで本研究では、Ti 電極上に垂直配向成長した多層カーボンナノチューブの根元構造について微小角入射 X 線回折法を用いた微細構造解析を行った。

実験

実験はBL13XUのX線回折評価装置を用いて行った。図1にレイアウトを示す。X線を微小角(0.147°)で試料に入射させることにより表面感度が飛躍的に増大する。

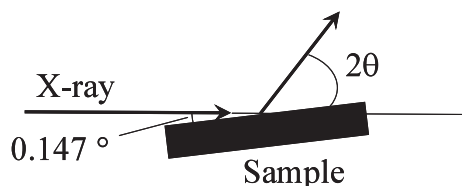


Fig. 1 Schematic diagram of sample assembly.

測定試料は Ti 層上に垂直配向成長した多層カーボンナノチューブ(外径：約 10-20 nm)を用いた。ナノチューブは、Si 基板上に堆積した Ti 層(50 nm)上の Ni 触媒層(30 nm)による熱フィラメント CVD 法を用いて成長した。CVD 原料ガスとして、アセチレン/アルゴンの混合ガスを用い、ガス圧 1kPa、基板温度 540°C の条件で行った。

結果及び考察

微小角入射 X 線回折の測定結果を図 2 に示す。比較として θ - 2θ 法による同試料の測定結果も示す。バルク敏感な θ - 2θ 法から、下地 Ti 電極中には TiC(111)と TiH₂(111)が観察された。一方、表面敏感な微小角入射法から、Ti 電極表面には TiC(111)、TiO₂(101)、そして、Ni(111)、NiO(200)が観察された。

これらの結果から図 3 に示すようなカーボンナノチューブ根元構造が推測される。成長温度において、Ni/Ti 積層膜の Ni が Ni(111)として微結晶化し、ナノチューブ成長の触媒となる。その Ni 微結晶はナノチューブ根元のチューブ内に取り込まれ、そのとき Ni を覆っているナノチューブのグラファイト層が

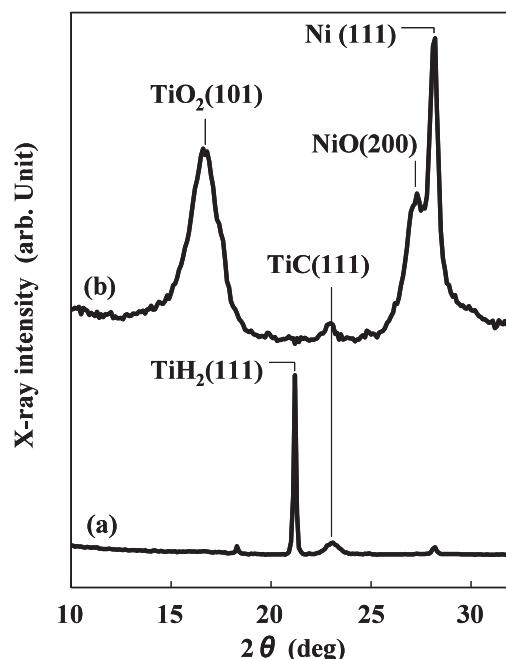


Fig. 2 XRD patterns of a nanotube/Ni/Ti sample evaluated by (a) θ - 2θ and (b) grazing incidence XRD methods.

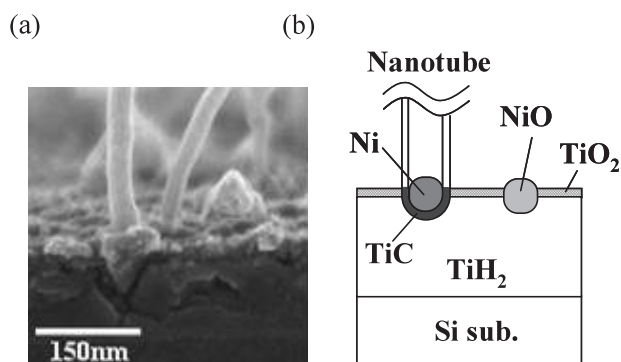


Fig. 3. (a) SEM photograph and (b) schematic illustration (cross section view) of a nanotube/Ni/Ti/Si substrate structure.

TiC(111)層を介在して下地 Ti 電極と接合している。また、下地 Ti 電極は水素化されている。一方、Ni 触媒や Ti 電極表面の酸化状態(NiO, TiO₂)が見られ、これらはナノチューブ成長を阻害する要因と推測される。

以上のように、今回の実験によってナノチューブと Ti 電極の界面構造をはじめて解明することができた。低抵抗コンタクト形成には Ti カーバイド化が寄与していること、また、ナノチューブ成長確率の向上のためには表面酸化を抑制する(あるいは酸化物を還元する)

必要があることが明らかとなった。

謝辞

BL13XU の実験を進めるにあたりご指導いただきました JASRI の坂田修身氏、古宮聰氏に感謝いたします。日頃よりご指導いただく富士通研究所の横山直樹フェローに感謝いたします。

参考文献

- [1] M. Nihei, A. Kawabata and Y. Awano; Jpn. J. Appl. Phys., **Vol. 43**, 2004, pp. 1856.