

修飾基板上に形成したカーボンナノ物質／触媒金属超微粒子の 結晶配向性の検出

Characterization of crystallographic alignment in carbon-nanomaterial/metal-catalyst/modified-substrate systems

酒井 朗^a、種田 智^a、中塚 理^b、木村 滋^c、大坂恵一^c、加藤健一^c

Akira Sakai^a, Satoshi Oida^a, Osamu Nakatsuka^b, Shigeru Kimura^c, Keiichi Osaka^c, Ken-ichi Kato^c

^a名古屋大学大学院工学研究科、^b名古屋大学エコトピア科学研究所、

^c高輝度光科学研究センター

^a Graduate School of Eng., Nagoya Univ., ^b ESI, Nagoya Univ., ^c JASRI

カーボンナノチューブの成長に用いられる触媒金属微粒子の結晶構造およびその基板構造との相関に関して、Si(111)基板上にエピタキシャル成長したAg膜上におけるCo触媒金属微粒子の結晶構造を高輝度X線回折法により評価した。その結果、六方稠密構造を有するCo微結晶粒に対して、そのc軸がAg(111)面と垂直な結晶粒が、カーボンナノチューブ成長後も基板表面に優先的に残留していることを確認した。

Crystalline structures of Co catalysts and an epitaxial Ag layer on Si(111) used for carbon nanotube (CNT) growth were investigated by using high-intensity X-ray diffraction of BL02B2. The crystal orientation of Co nano-crystallites changes due to the CNT growth. We found that the crystallites whose c-axis in the hexagonal closed packed structure is vertical to the Ag(111) plane preferentially remain after the CNT growth.

背景

近年、カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nanotube) 特有の構造や電気的特性を利用し、極微細電子デバイスへの応用を図る研究が、盛んに行われている。CNTが有する、カイラリティやサイズにより大きく変化する電子物性、一次元伝導特性など、従来の材料にない特異な性質は、現行の電子デバイスと比較しても、飛躍的な性能向上を生み出す可能性を

持っている。さらに、CNTの化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法によるボトムアップ成長プロセスは、トップダウン的な微細加工技術に支えられてきた、現行のデバイス作製技術の物理的限界を打破する、極微細電子デバイスの実現に即した有力な手段の一つとされている。

CNTのCVD成長には触媒としての金属微粒子が不可欠である。触媒金属微粒子表面に

おけるカーボン原料ガスの反応機構が、生成される CNT の構造を決定づける主たる要因である以上、CNT 成長に伴う触媒金属の構造変化を評価することは重要である。また、それは、触媒金属の構造制御を通して CNT の形態および構造を制御していくうえで不可欠な研究課題である。

今回、我々は Si(111)基板上にエピタキシャル成長することが知られている Ag 膜を基板として、その表面に形成した Co 微粒子を用いた CNT 触媒金属 CVD 法を行った。CNT 成長に関わる Co/Ag/Si(111)へテロ構造の結晶構造変化を高輝度光 X 線回折法により調べた。

実験方法

化学洗浄を行い、表面を清浄化した Si(111)基板上に、膜厚 30 nm の Ag を超高真空中で電子銃蒸着した。その後、N₂ 雰囲気中、800°C、1 h の熱処理を施すことで Ag をエピタキシャル成長させた。さらにその表面に膜厚 2 nm および 0.5 nm の Co を超高真空中で電子銃蒸着した後、N₂ 雰囲気中、800°C、15 min の熱処理によって触媒金属を微粒化した。H₂ 雰囲気、500°C、15 min の熱処理によって触媒金属を還元した後、CH₃OH を原料とした CVD 法により 800°C において、30 min の CNT 成

長を行った。

高輝度 X 線回折測定は BL02B2 において行った。図 1 に光学系の模式図を示す。測定に使用した X 線の波長は、 $\lambda=0.1$ nm であった。試料と X 線の入射角を 0.1° と低角にすることにより、表面の極薄多結晶膜に対する感度を向上させた。回折した X 線はイメージングプレート (IP: Imaging Plate) により二次元的に検出した。

実験結果及び考察

図 2 に 2 nm の Co を蒸着した基板を用いて CNT を成長した試料表面の、高分解能走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 像を示す。直径 30 nm 程度の CNT が観察される。また、SEM 像中に観察される Co 粒の直径は約 30 nm であり、触媒金属の直径を反映した CNT の成長が確認できる。

図 3 は、膜厚 2 nm の Co を蒸着した試料の、CNT 成長前後における試料の低角入射 X 線 2 θ 測定 of X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction) プロファイルである。CNT 成長前において、六方稠密 (hcp: hexagonal closed packed) 構造を有する Co(0-12) 及び Co(-212) に対するピークが観察される。一方、CNT 成長後においては、成長前と同程度の強度の Co(-212) ピーク

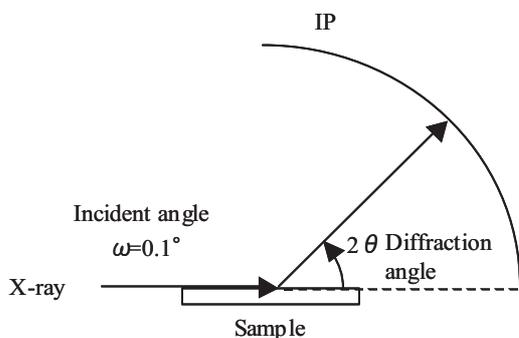


Fig. 1. Schematic diagram of the measurement system.

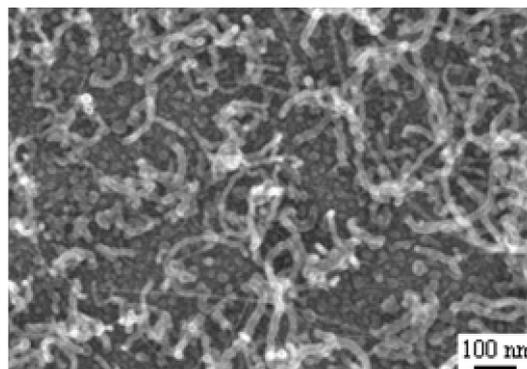


Fig. 2. SEM image of CNTs grown on Co(2 nm)/Ag(30 nm)/Si(111).

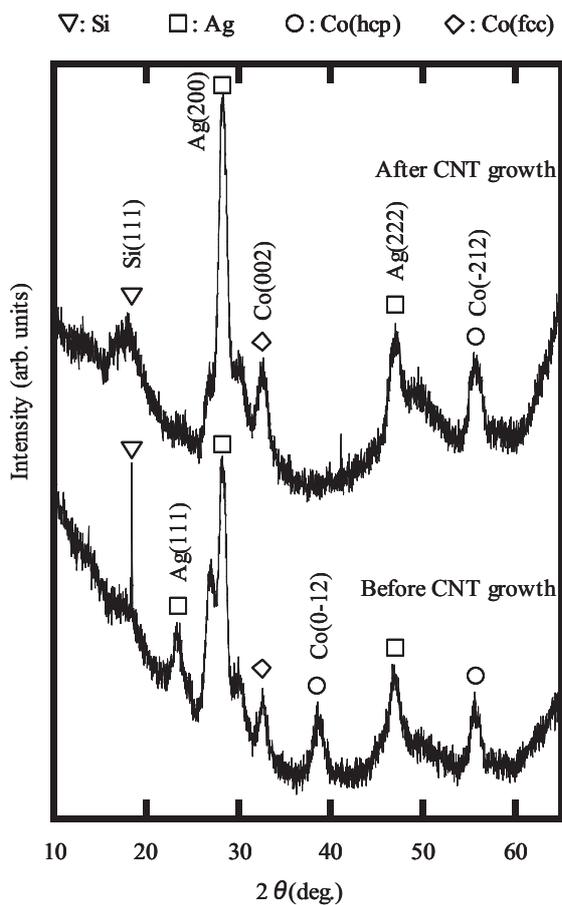


Fig. 3. XRD profiles of the Co(2 nm)/Ag(30 nm)/Si(111) samples before and after the CNT growth.

が観察されるが、Co(0-12)ピークは観察できない。回折角から求めた結晶の面間隔より結晶構造及び結晶の配向性を考察した結果、hcp構造のCo結晶粒のうち、そのc軸方向がエピタキシャルAg膜表面に対して水平なものがCNT成長後に消失し、Co結晶粒の配向性が変化したことが明らかになった。

またXRDプロファイルから、多結晶構造のAgと考えられるAg(200)ピークが観察されるが、CNT成長後においてその強度がわずかに増大している。この結果から、エピタキシャルAg膜の結晶性が、CNT成長時の熱処理に伴って若干悪化していることが考えられる。

膜厚0.5 nmのCoを用いた試料においては、Coピークの同定は困難であった。これは試料表面に存在するCoの絶対量が少なく、今回

の測定法では回折X線の信号強度が不足したためと考えられる。

まとめと今後の課題

エピタキシャルAg膜上でのCo粒子の配向性がCNTの成長前後で変化することが確認された。CNT成長機構に及ぼす触媒金属の効果を検証するうえで、今回の結果はCNT成長に対してより活性な触媒金属の面方位の特定につながると考えられる。今後は、CNTの成長およびその構造制御に向けて、CNT成長量と触媒金属配向の相関や、FeやNiなど他の触媒金属における現象を明らかにしていく必要がある。