

新規カーボンナノ構造体カーボンナノウォールと種々の金属界面の構造解析

Analysis of metal electrode interface structure between carbon nano-structure, carbon nanowalls, and several kinds of substrates

堀 勝^a, 竹内和歌奈^a, 柏原 雅好^a, 木村 滋^b, 坂田 修身^b,
田尻 寛男^b, 竹田 圭吾^a,
Masaru Hori^a, Wakana Takeuchi^a, Masayoshi Kashihara^a,
Shigeru Kimura^b, Osami Sakata^b, Hiroo Tajiri^b, Keigo Takeda^a

^a名古屋大学大学院工学研究科, ^b高輝度光科学研究センター

^aNagoya University, ^bJASRI

グラフェンシートによって構成された二次元カーボンナノ構造体であるカーボンナノウォール(CNW)と金属界面の構造を大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL13XU を用いて X 線回折を行った。Pt、Au、Ni、Cu、Ti、Al 電極は CNW 上に作製を行った。その結果、Au が一番低い接触抵抗を示し、熱処理で更に減少した。一方、Au 以外の金属は殆ど同じ値を示した。電極・CNW 界面において、Al、Cu 試料では界面層を確認し、Ti 試料では TiC を観測した。Au 試料では熱処理によって結晶粒径が増加し、接触抵抗と相関関係を示した。

Carbon nanowalls (CNWs) consist of graphene sheets, are two-dimensional carbon nanostructures. The interface structure between CNWs and metal was investigated using x-ray diffraction technique. The x-ray diffraction technique was performed in air at the undulator beamline BL13XU in SPring-8. These electrodes (Pt, Au, Ni, Cu, Ti, and Al) on the CNWs were fabricated. As a result, Au electrode was the lowest contact resistance. The contact resistance was decreased with increase the anneal temperature. On the other hand, these metals which except Au, indicated almost same value. In the interface between the electrode and the CNW, the interface layers and TiC were observed from the Al and Cu electrode samples and Ti electrode sample, respectively. Au electrode samples were increased the grain size with the increase anneal temperature. Thus, it showed the correlation between the contact resistance and the structure.

キーワード：カーボンナノウォール、グラフェンシート、カーボンナノ材料、XRD

背景と研究目的：スケーリング則による Si-CMOS を打破するために、自己組織化プロセスにより形成されるグラフェンシートから構成されるカーボンナノウォール(CNW)を用いた高機能ナノデバイスの構築を目的として研究を進めている。CNW は積層グラフェンシートによって構成され、基板上に垂直方向に成長する二次元カーボンナノ構造体であり、グラフェンシートに起因する高移動度などの優れた特性を潜在的に有している。我々はラジカル注入型プラズマ CVD 法により CNW を金属触媒なしで任意の基板に成長させることに成功してきた [1]。しかしながら、新規ナノ

カーボンデバイス創製のために電極評価並びに電極金属と界面の構造の知見を得ることは重要である。また、カーボンナノウォールと金属・基板の界面構造分析には、界面層の原子レベルでの分解能が必要であり、高輝度なアンジュレータ光が利用できる SPring-8 の利用が必要である。そこで、カーボンナノウォールデバイスの作製に向けて、カーボンナノウォールと金属・基板界面構造を調べる事を目的として SPring-8 の高輝度放射光を利用した面内 X 線回折分析を行った。

実験：カーボンナノウォールはラジカル注入

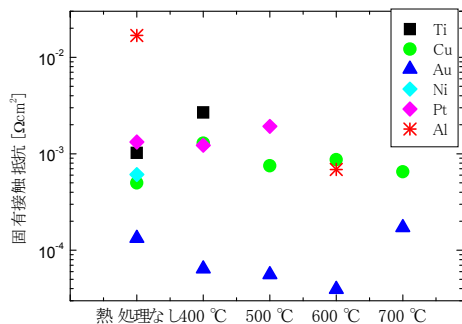


Fig.1. Contact resistance of various metal electrodes on CNWs.

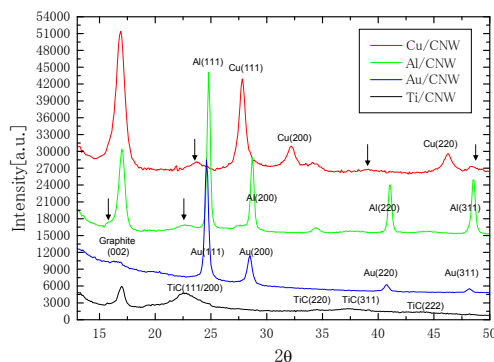


Fig.2. X-ray diffraction from various metal electrodes on CNWs.

型プラズマ CVD 装置を用いて SiO₂/Si 上に成長ガス C₂F₆ と H₂ を用いて作製を行った。成長後レーザー描画装置を用いて Transfer Length Model (TLM) 用のパターンを作製し Pt, Au, Ni, Cu, Ti, Al をそれぞれ蒸着し、酸化防止のため各金属上に Au を更に蒸着した。接触抵抗低減のために熱処理を行った。その後、TLM 法を用いて各種金属の接触抵抗の算出を行なった。金属・CNW 界面構造評価に対して多軸回折計を利用して、面内回折配置での実験を行った。入射 X 線の視斜角を 0.05° ~ 0.70° と変化させ ω/2θ スキャンにより、金属及び CNW 界面の X 線回折分析を行った。検出器としては、ビームラインに標準で備えられている YAP 検出器を用いた。また、ビームによるカーボンナノウォールの損傷を防ぐために He 雰囲気中で測定を行った。

実験及び結果： 図 1 は各種金属の固有接触抵抗である。熱処理なしでは Au が一番接触抵抗が小さく、熱処理によって更に接触抵抗が減少した。Al を除くほかの金属は近い値を示した。この接触

抵抗の違いを調べるために、CNW 上に Cu, Al, Au, Ti を蒸着させた試料に対して X 線

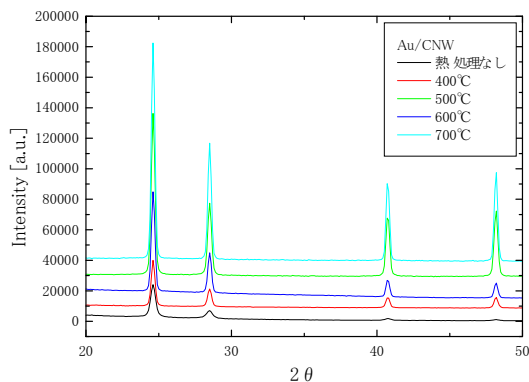


Fig.3. X-ray diffraction from Au on CNWs without and with anneal.

回折分析を行なった (図 2)。全ての試料でグラファイト (002) ピークが観測できる条件であり、金属 CNW 界面の信号を含んでいる。Cu, Al, Au 試料からそれぞれの金属に対応するピークが観測され、Cu, Al に対しては各金属以外のブロードな信号が観測された。一方、Ti 試料からは TiC の信号が観測された。更に入射角度を深くしても Au 試料では他のピークは観測されなかった。従って、Au 以外の金属では CNW と金属の間に界面層が出来ていることがわかった。

図 3 は熱処理をした Au 試料の X 線回折信号を示している。熱処理を行っても同じ信号を観測した。そこで、熱処理の効果を調べるために、シェラーの式を用いて半値幅から結晶粒径を求めた。結果、熱処理なしでは 22 nm、熱処理 400、500、600、700 度ではそれぞれ 34.2、35.3、36.5、37.8 nm であった。従って、熱処理によって Au の結晶性が向上したために接触抵抗が減少したと考えられる。しかしながら、700 度では接触抵抗は増加した。この相反する結果は、電子顕微鏡像から 700 度で Au が凝集したことから、実電極面積の減少であると考えられる。

BL13XU を用いた X 線回折により金属・CNW の界面層の評価を行うことができた。

今後の課題： 今回の結果から、電極・CNW 間に界面層があることがわかった。デバイス作製等では基板や電極界面の状態が重要であるため、今後さらに基板の種類やトップの電極との構造について明らかにする必要がある。

参考文献

[1] M. Hiramatsu and M Hori, Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 5522.