第3章　エピタキシャルAg層上でのCNT成長

3.1　はじめに
3.2　CNT成長におけるバッファー層の必要条件
3.3　実験手法
3.4　エピタキシャルAg層の作製
3.5　エピタキシャルAg層上でのCoの分散
3.6　エピタキシャルAg層上でのSWCNT成長
3.7　CNT成長プロセス中のエピタキシャルAgバッファー層の安定性
3.8　まとめ
参考文献

第 3 章　エピタキシャル Ag 層上での CNT 成長

3.1　はじめに

第 1 章で述べたように、電極金属上での SWCNT 成長は、CNTFET 作製プロセス確立のために必須である。金属上での SWCNT 成長を行う際、SWCNT 成長の触媒金属と基板金属との間の反応は、触媒金属の触媒能を失う可能性を持つため、可能な限り抑える必要がある。しかし CNTFET 作製プロセスへ SWCNT 成長をそのまま組み込むために、ボトムアッププロセスによる自己整合的な金属電極上での SWCNT 成長技術は重要となるが、CNT 成長の触媒金属となる Co 等は他の金属や Si と容易に反応し、その触媒能を失う[3.1]。触媒能を維持しつつ金属上で CNT 成長を行うためには、CNT 成長温度に到達しても 2 相分離の関係を金属と触媒金属との間で保つ必要がある。

また、半導体的 SWCNT をチャネルに適用した際には、SSDFET によるキャリア伝導特性のため、SWCNT とソース/ドレイン電極間のショットキー障壁高さは CNTFET の閾値やキャリア等のデバイス特性を決定する重要な値となる。このことは、従来では困難であった n-チャネル CNTFET の実現が、Nosho 等の電極金属の選定によって実現した[3.2,3]ことからもわかる。また Okada 等は電極の原子配列により CNTFET の特性が変化することを予想した[3.4]。ショットキー障壁高さは、本質的には異種材料間の仕事関数差で決まる。この仕事関数は、物質の最表面または界面の原子配列、つまりは結晶面方位により決定されることが知られている[3.5-7]。しかし、この仕事関数の結晶面方位依存が従来の電子デバイスで問題になることはなかった。従来の電子デバイスでは、ゲート電極など仕事関数が重要な要素となる部分は、多結晶の材料が使われているが、その結晶粒の大きさと比較して電極面積が非常に大きく、各結晶粒の面方位の違いに依存する仕事関数の値は平均化されて観察されるためである。

ここで、CNT と電極とのコンタクトを考える。このコンタクト部の接触面積は、従来材料を用いた電子デバイスと比較すると、CNT の直径が数 nm 程度であることから非常に小さい。つまり従来デバイスの場合には、広い接触電極面積のために平均化することができた結晶面方位の違いによる仕事関数のゆらぎが、CNT デバイスの場合には、デバイスの電気的特性揺らぎとして顕著に現れることが十分に考えられる。この問題の解決には、均一な仕事関数を持つ、つまり表面に単一の結晶面を出す事が可能

な単結晶金属を電極として用いる必要があり、電子デバイス作製を考慮するとエピタキシャル成長による単結晶電極金属の構造制御が、極めて有望な手法の一つとなる。

エピタキシャル成長による金属の構造制御、およびその金属上での自己整合的な SWCNT 成長にむけ、Co/Ag/Si 基板という構造は非常に有効である。Ag は、Si(111)基板および Si(100)基板上でエピタキシャル成長することは、よく知られている[3.8]。また図 3.1(a)および 3.1(b)に、Ag-Si および Co-Ag の 2 元状態図を示す[3.9]が、CNT の成長温度である 800ºC においても、Ag-Si および Co-Ag との間で 2 相分離の関係が維持されていることがわかる。このことは、Ag が Co のシリサイド化による触媒能の消失を防ぐバッファー層の候補として、Ag を用いることが可能なことも示している。つまり Si 基板上のエピタキシャル Ag 電極の作製およびその電極上での SWCNT 成長が可能であるならば、CNTFET 作製プロセスに適した電極金属選択の 1 つの指針として、2 相分離の関係による触媒金属との低反応性の必要性を挙げることになる。またエピタキシャル Ag 電極の適用は、将来考えられる CNT デバイスの特性揺らぎ抑制のための有力な候補となりうる。そこで本章では、Si(111)基板上のエピタキシャル Ag 層の作製、およびその後の SWCNT 成長を試みた。

3.2 CNT 成長におけるバッファー層の必要条件

まず、CNT 成長に向けたバッファー層として必要な条件を考える。

触媒金属の条件を考えるため CNT の成長様式に着目すると、SWCNT および MWCNT の成長が、Au を触媒とした Si ナノロッドの成長[3.10,11]に代表される触媒金属を成長の核とした VLS 成長の可能性が高いということは、以前から知られている[3.12]。つまり、液相として一度触媒金属内に溶け込んだ C 原子が、触媒金属中で過飽和を起こし、その後触媒金属表面に析出するという成長メカニズムのモデルが、現在の熱 CVD 法における CNT 成長の有力な説である[3.13]。ここで重要なことは、過飽和による C 原子の析出である。つまり、より効率よく C 原子を触媒金属から析出させることができれば、それだけ CNT の成長を促進できるということである。現在、触媒金属からの CNT 成長のメカニズムは完全には理解されておらず、分散した触媒金属粒子からの 100%の成長は実現していない[3.14]が、触媒金属のサイズが CNT の成長において、CNT の直径や成長効率の面で強く影響を与えるということは、よく

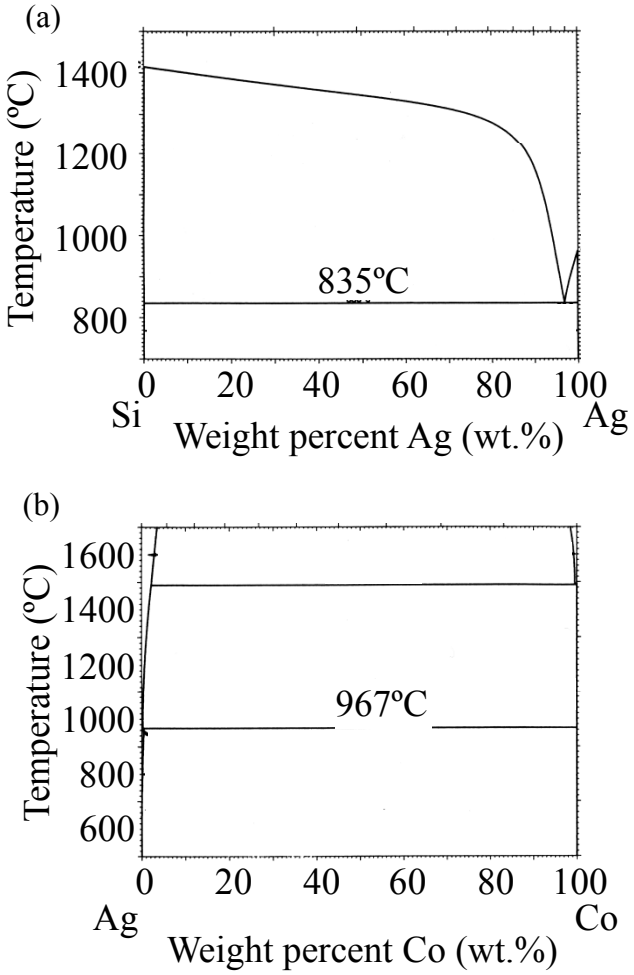

図3.1　(a) Ag-Si系および(b) Ag-Co系における2元状態図。

知られている。

また、触媒金属形状と CNT の構造を注意深く観察した場合、触媒金属粒子表面の曲率半径が小さい、もしくは一部に負の曲率半径をもつような位置を起点として、CNT が成長することが確認されている[3.15]。また本研究においても、触媒金属の曲率半径が大きく変化した位置を起点としてCNTが成長していることを確認している。その現象を表した TEM 像を、図 3.2 に示す。図 3.2 中の矢印の位置から、C 構造体が触媒金属表面から離れている構造が確認できる。触媒金属表面に C 原子が析出し CNT として成長する過程については 2 つのモデルが提唱されており、根本成長モデルでは C ネットワークで構成されたキャップを、先端成長モデルでは触媒金属を CNT の先端として成長していく。いずれのモデルにおいても、graphite 構造が触媒金属を覆うことなく突き出していくドライビングフォースが必要である。ここで、触媒金属の曲率半径が小さいなど、触媒金属表面を graphite 構造が覆う際にそのシートに大きなストレスが印加されるような場合、このストレスを緩和するために graphene sheet が触媒金属から離れようとすることが考えられる。このようなストレス緩和による CNT 成長は、根本成長および先端成長のいずれの成長モデルにおいても、妥当な考え方だと思われる。

以上の点を考慮に入れ、CNT 成長に適した触媒金属担持基板を考える。まず、CNT 成長直前に触媒金属が、その曲率半径が小さくなるような微粒子になることが必要である。3 次元核形成による微粒子成長が起きる条件としては、以下の通りである。

$$\sigma_A > \sigma_{AB} - \sigma_B \qquad (3.1)$$

ここで、図 3.3 に示すような基板および微粒子を考え、σ_A および σ_B は微粒子および基板の表面エネルギー、σ_{AB} は基板と微粒子の界面エネルギーである。この関係式が成り立って 3 次元島状成長する場合、基板と微粒子の間には図 3.3 に示すように接触角を θ として、ヤングの式として広く知られている以下の関係式が成り立つ。

$$\sigma_A \cos\theta + \sigma_{AB} = \sigma_B \qquad (3.2)$$

これら(3.1)および(3.2)式から同じ触媒金属を用いた場合、表面エネルギーσ_Bの小さな基板を用いることで、触媒金属が wetting layer を形成することなく、また θ=90º に近い形状で基板表面に触媒金属微粒子の形成が期待でき、小さな曲率半径の触媒金属微粒子の形成も可能となる。触媒金属担持基板として様々な酸化物表面が用いられてい

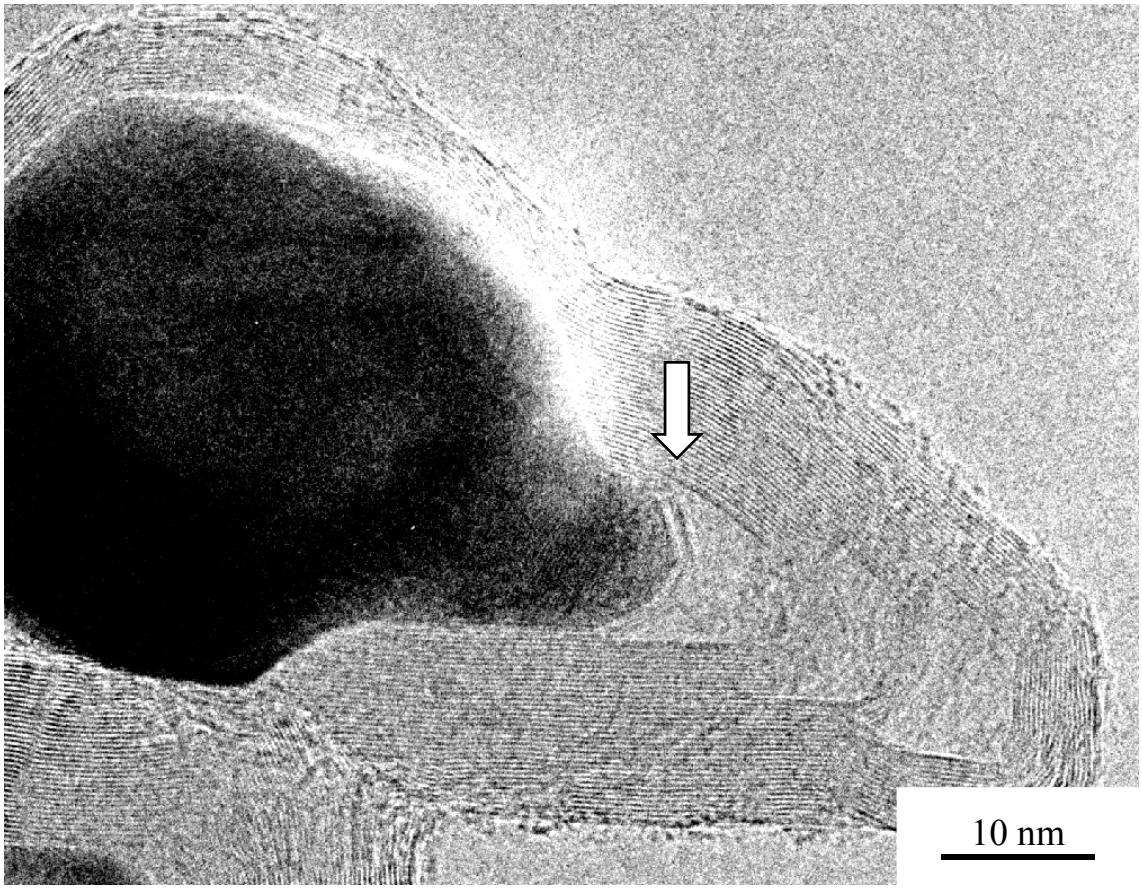

図3.2　Co 膜厚20 nm、hot wall型CVDで成長温度800ºC、成長時間30 min、CH_3OHを原料にCNTを成長させたときの触媒金属の高分解能TEM像。電子線の加速電圧は200 kV。

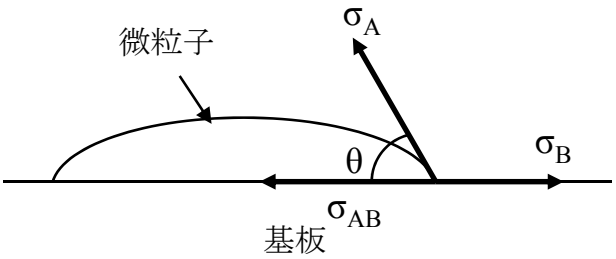

図3.3　基板上の微粒子の成長における表面·界面エネルギー。

るが[3.16-18]、いずれの場合にもその表面エネルギーは小さく、安定であると考えられるため、この条件は十分に満たしている。また 3.1 節で、エピタキシャル Ag 層の利点は、触媒金属との間に CNT 成長温度に至るまで 2 相分離の関係を保っているとしたが、Ag の表面エネルギーが CNT の触媒金属となる Fe、Ni、および Co と比較して小さいことが知られているため[3.19]、この点においても Ag が CNT 成長のバッファー層として有用であると考えられる。

最後に CNT 成長を考える場合、3.1 節で述べたように CNT の成長に必要な、高温における試料の熱的安定性も無視できない。まず、触媒金属微粒子とバッファー層との反応を抑え、触媒金属の触媒能を維持する必要がある。また、多数の触媒金属微粒子が表面に存在する場合は、それぞれの表面泳動による衝突を抑える必要がある。微粒子同士が衝突することにより、一つの大きな粒子になってしまうためである。この場合、表面における触媒粒子の拡散や触媒金属粒子の核発生を考慮する必要がある。

3.3　実験手法

化学洗浄した p-Si(111)基板(比抵抗: 0.01~0.02 Ω·cm)を UHV チャンバに導入し、膜厚 30 nm の Ag を蒸着した(電子銃蒸着: 1 nm/min)。その後、石英製の電気炉に搬送し、N_2 雰囲気中(N_2 流量: 5 l/min)で 800ºC、1 hour の熱処理を行い Si(111)基板上にエピタキシャル Ag 層を作製した。その後、再び UHV チャンバ内に試料を搬送して膜厚 0.5 nm または 2 nm の Co を蒸着した(電子銃蒸着: 0.1 nm/min)。最後に、電気炉に試料を再び搬送し、N_2 雰囲気中(N_2 流量: 5 l/min)で 800ºC、15 min の熱処理を行い、Co 粒子を凝集させることでエピタキシャル Ag 層上に分散し、以上を CNT 成長前の準備とした。

CNT の成長は、石英製の電気炉内で行った。まず、N_2 雰囲気中(N_2 流量: 5 l/min)で室温から 500ºC まで昇温し、H_2 雰囲気(H_2 流量: 2 l/min)で 500ºC、30 min の熱処理を行い、Co の還元を行った。その後、再び N_2 雰囲気中(N_2 流量: 5 l/min)で 800ºC まで昇温した後、CH_3OH を導入し(キャリアガス: N_2、流量: 5 l/min)、基板温度 800ºC で CNT 成長を行った。CNT 成長時間は 30 min であった。

比較用の試料として、バッファー層として広く用いられる SiO_2 層を用い、エピタキシャル Ag 層を用いた時と同様の、触媒準備および CNT 成長条件で実験を行った。SiO_2 層を用いた場合における各工程を、以下に簡単に示す。化学洗浄を行った Si(111)

基板を O_2 雰囲気(O_2 流量: 5l/min)で 1000ºC、2 hour の熱酸化することより膜厚 100 nm の SiO_2 層を Si(111)基板上に形成した後、UHV チャンバ内での Co 蒸着、石英製電気炉での Co の分散、および CNT 成長を行った。

Si(111)基板上のエピタキシャル Ag 層の確認には、反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)、XRD、および TEM を用い、CNT 成長の確認にはラマン分光、SEM、および TEM を用いた。

3.4 エピタキシャル Ag 層の作製

図 3.4(a)に Si(111)基板上に超高真空中で Ag を 30 nm 蒸着した直後の、図 3.4(b)に同試料を、その後 N_2 雰囲気で 800ºC、1 hour の熱処理した後の試料表面の RHEED パターンを示す。図 3.4(a)の蒸着直後の試料表面の RHEED パターンでは多結晶に起因したリング状のパターンが、図 3.4(b)では単結晶に起因したストリーク状のパターンが観察できる。また水素終端 Si(111)表面の 1×1 パターン[3.20]と比較することで、図 3.4(a)は多結晶 Ag に、図 3.4(b)は Ag(111)表面に起因した RHEED パターンであることが確認できた。以上の結果は、800ºC の熱処理によって Si(111)基板上にエピタキシャル Ag 層が固相成長したことを示唆している。

次に、Ag 蒸着後に N_2 雰囲気中での熱処理を行った試料の、XRD プロファイルを示す。図 3.5(a)は θ-2θ 測定、図 3.5(b)は 2θ 測定により得られた、XRD プロファイルである。本測定においては、X 線を単色光化していないため、CuKα 線(λ=0.1541838 nm)および CuKβ 線(λ=0.1392218 nm)による、同じ結晶面に起因する 2 つの回折ピークが現れることが考えられる。ここで、図 3.5(a)の θ-2θ 測定において、Si 基板に起因する Si(111)回折ピークは本質的に非常に強く現れるため、強度の小さい CuKβ 線からの回折ピークであっても観察される。また、同じ理由で 2θ=28.442º の位置に、非常に強い CuKα 線による Si(111)の回折ピークが現れるため、今回、2θ=28.442º の位置を含む領域(27º<2θ<29º)は除いて測定を行っている。図 3.5(b)に着目すると、第 2 章で説明したように、多結晶の場合には多くのピークが観察される測定法である、2θ 測定の XRD プロファイルからは、回折ピークは観察されなかった。また、図 3.5(a)に示した θ-2θ 測定の XRD プロファイルにおいては、2θ=25.660º および 2θ=38.280º の位置にそれぞれ CuKβ 線による Si(111)回折ピークおよび CuKα 線による Ag(111)に起因する回折ピ

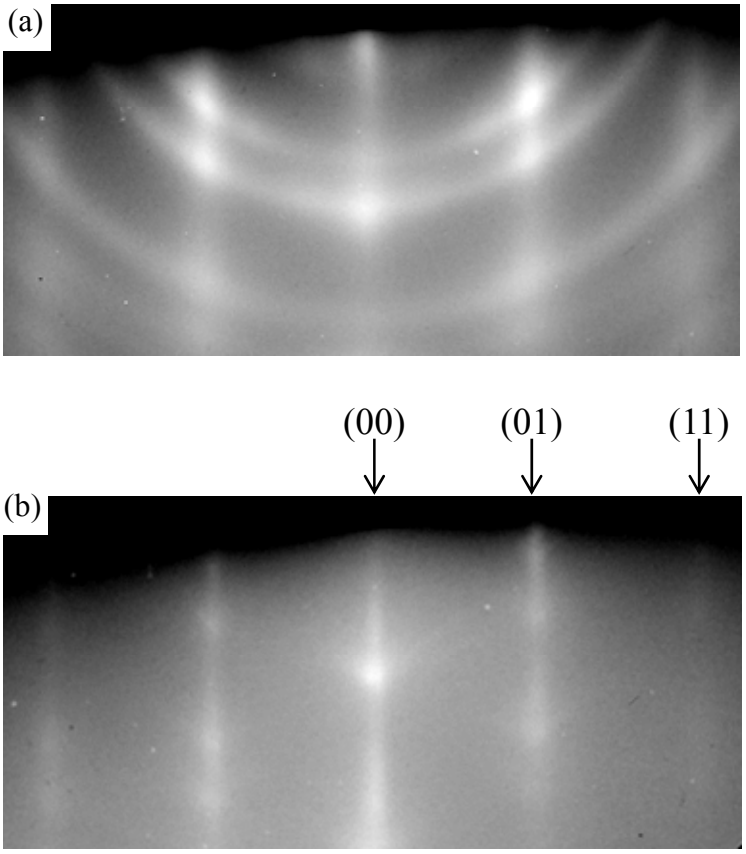

図3.4　(a) 水素終端Si(111)基板上にAgを30 nm蒸着した直後の試料表面および(b) N_2雰囲気中、800ºC、1 hourの熱処理後の試料表面[112]入射のRHEEDパターン。電子線の加速電圧は25 kV。

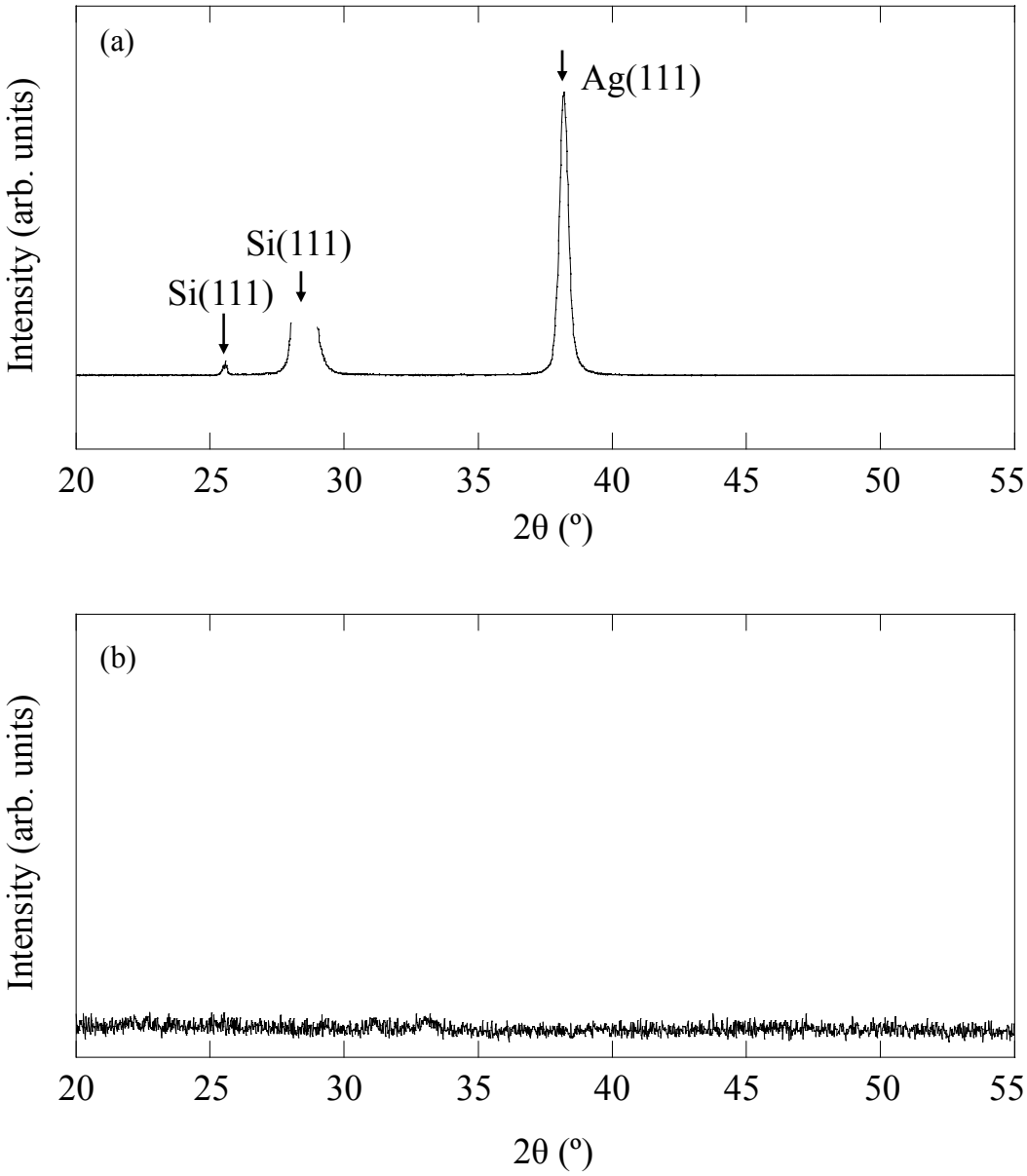

図3.5　N_2雰囲気、800ºC、1 hourの熱処理後の試料の (a) θ-2θ測定および(b) 2θ測定のXRDプロファイル。

ークが強く現れている。以上の結果から、Ag(111)//Si(111)の関係を保って、Si(111)基板上に Ag がエピタキシャル成長していることが示唆される。

図 3.6(a)は同試料の高分解能断面 TEM 像、図 3.6(b)は平面透過電子回折(Transmission Electron Diffraction: TED)パターンである。これらの TEM 及び TED 観察では、200kV で加速した電子線を用いており、その入射方向は図 3.6(a)では[110]方向、図 3.6(b)では[111]方向である。図 3.6(a)の TEM 像より、Si(111)基板と Ag 層の界面は平坦であることがわかる。またこの TEM 像において、d=0.31 nm および d=0.24 nm の格子縞が観察できる。Si および Ag の(111)面格子間隔は、それぞれ $d_{Si(111)}$=0.3136 nm および $d_{Ag(111)}$=0.2359 nm であるため、この格子縞は Si{111}および Ag{111}に起因したものであると考えられる。このことから Ag(111)//Si(111)の関係でエピタキシャル成長していることがわかる。また、このエピタキシャル関係は、先に述べた XRD の結果とよく一致している。次に、図 3.6(b)に同試料の平面 TED パターンでは、図 3.6(b)中に示したような Si{110}に起因した回折スポット、Ag{110}に起因した回折および多重回折スポットが、それぞれ観察できる。このような多重回折スポットは、格子不整合が大きいが、エピタキシャル成長をするような系において観察され[3.21]、この平面 TED パターンから Si(111)基板上に Ag が、Ag(111)//Si(111)および Ag[110]//Si[110]の関係を保ってエピタキシャル成長していることがわかる。

以上、図 3.4 の RHEED パターン、図 3.5 の XRD プロファイル、および図 3.6 の TEM 像および TED パターンから、Si(111)基板上におけるエピタキシャル Ag 層の成長が確認できた。Nason 等の報告によると、Ag は Si(111)基板上に Ag(111)//Si(111)、Ag[110]//Si[110]または Ag(111)//Si(111)、Ag[110]//Si[114]の関係でエピタキシャル成長する[3.8]。今回の結果はその報告のうち、Ag(111)//Si(111)および Ag[110]//Si[110]の報告結果と、よく一致したものであるといえる。

3.5　エピタキシャル Ag 層上での Co の分散

3.3 節で作製したエピタキシャル Ag 層上に、膜厚 0.5 nm または 2 nm の Co を蒸着し、その後 N_2 雰囲気中で 800ºC、15 min の熱処理を行い、Co 粒子の分散を行った。

図 3.7(a)および 3.7(b)に、エピタキシャル Ag 層上にそれぞれ膜厚 0.5 nm および 2 nm の Co を蒸着し、N_2 雰囲気中で 800ºC の熱処理をした後の試料表面の SEM 像を、そ

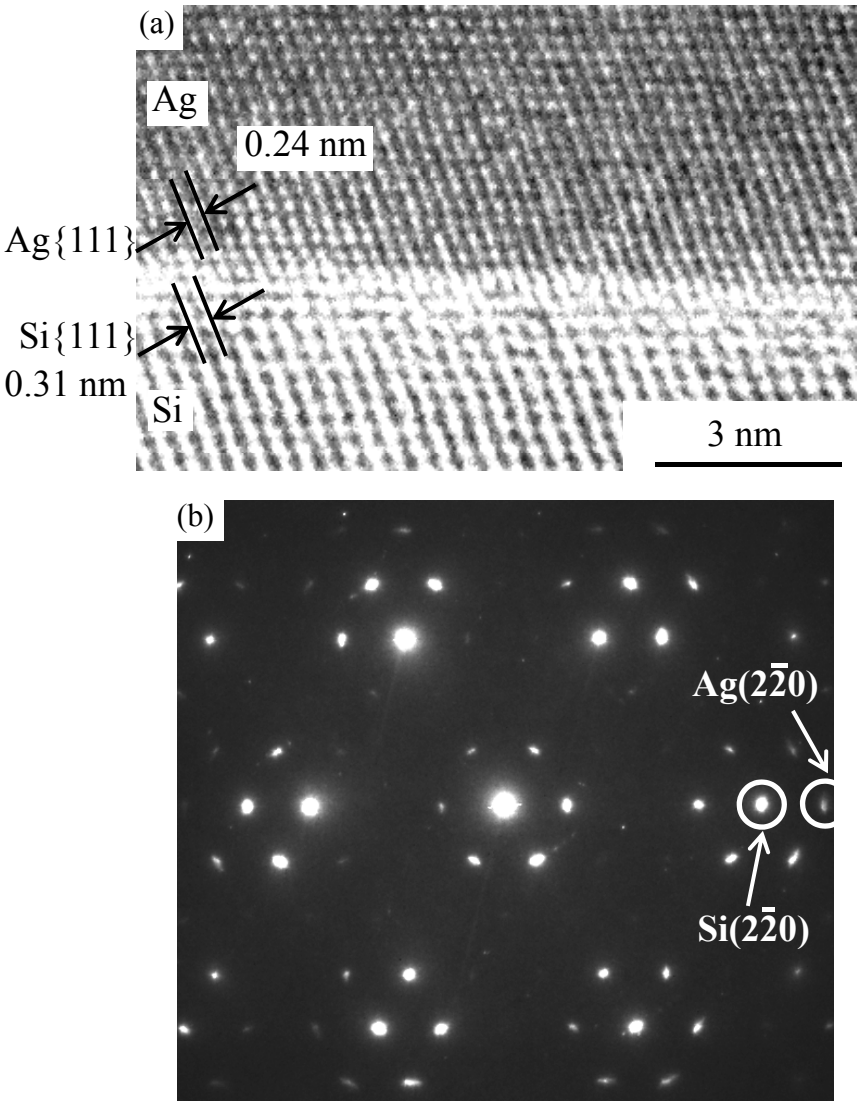

図3.6 N_2雰囲気、800ºC、1 hourの熱処理後の試料の (a) [110]入射高分解能TEM像および(b) [111]入射平面TEDパターン。電子線の加速電圧は200 kV。

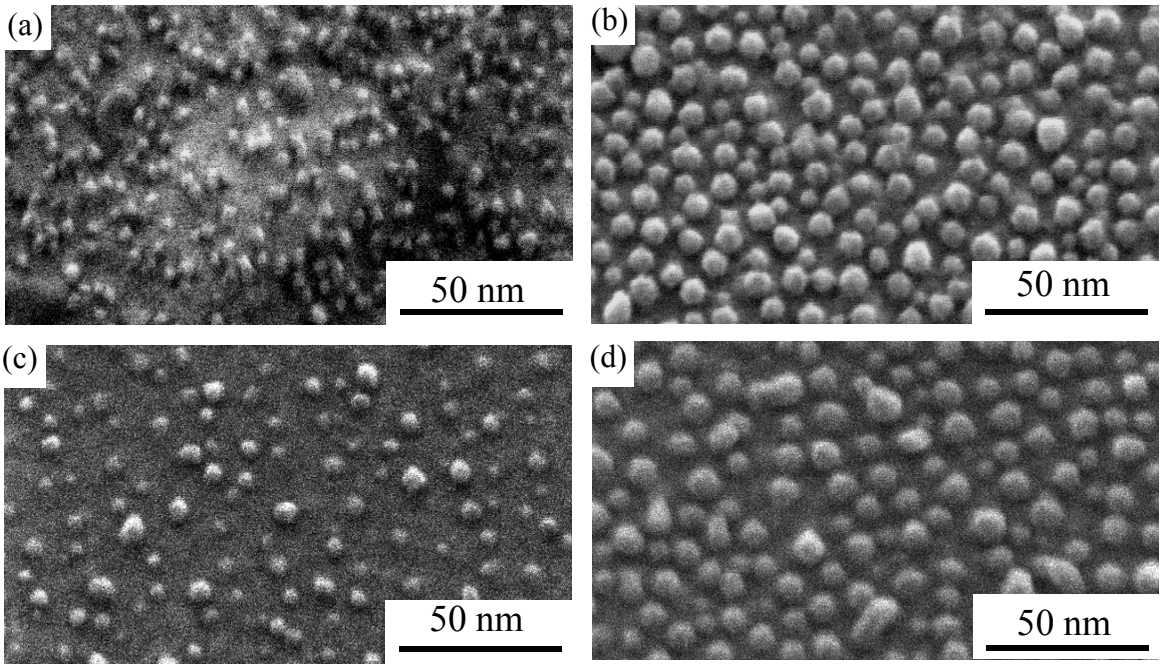

図3.7　エピタキシャルAg層上およびSiO_2上にCoを蒸着した後にN_2雰囲気、800ºC、15 minの熱処理後の試料表面のSEM像。それぞれエピタキシャルAg層上にCoを膜厚(a) 0.5 nm蒸着および(b) 2 nm蒸着、SiO_2層上にCoを膜厚(c) 0.5 nm蒸着および(d) 2 nm蒸着。

れぞれ示す。また、Co 粒子の分散の様子を比較するために、SiO_2 層上に膜厚 0.5 nm または 2 nm の Co を蒸着した後に 800ºC の熱処理をした後の試料表面の SEM 像を、図 3.7(c)および図 3.7(d)にそれぞれ示す。図 3.7(a)~図 3.7(d)のいずれの SEM 像においても、粒径がおよそ 3 nm～10 nm 程度の凝集物が多数観察でき、Co 粒子が様々な粒径をもって成長していることが確認できる。図 3.8(a)~図 3.8(d)は、図 3.7(a)~図 3.7(d)の SEM 像からそれぞれ見積もった粒径分布のヒストグラムである。また、表 3.1 にこの SEM 像から見積もった Co 粒子の、平均粒径および数密度を示す。

表 3.1　エピタキシャル Ag 層上および SiO_2 層上での Co 分散の様子。
Co の蒸着膜厚は、それぞれ 0.5 nm および 2 nm。

Buffer layer	Thickness of Co (nm)	Mean diameter of Co particles (nm)	Density of Co particles (cm^{-2})
Epitaxial Ag layer	0.5	4.5	1.1×10^{12}
	2	7.1	5.8×10^{11}
SiO_2 layer	0.5	6.3	4.4×10^{11}
	2	8.8	4.2×10^{11}

図 3.8 のヒストグラムで、エピタキシャル Ag 層上と SiO_2 層上の Co 粒子の分散を比較すると、Co の粒径分布の仕方に違いが見える。まず、Co 蒸着膜厚が 0.5 nm の場合に着目すると、SiO_2 層上の Co の平均粒径 6.3 nm に対して、エピタキシャル Ag 層上の Co の平均粒径は 4.5 nm と非常に小さく、またヒストグラムから SiO_2 層上と比較して、エピタキシャル Ag 層上ではその粒径のばらつきが小さいことが確認できる。また、表 3.1 より、エピタキシャル Ag 層上および SiO_2 層上の Co 粒子の数密度は、それぞれ 1.1×10^{12} cm^{-2} および 4.4×10^{11} cm^{-2} であり、エピタキシャル Ag 層上では SiO_2 層上と比較し、Co 粒子の数密度が多いことがわかる。さらに、Co 蒸着膜厚が 2 nm の場合には、図 3.8(b)および図 3.8(d)のヒストグラムでは、Co 蒸着膜厚 0.5 nm の場合と比較して大きな差は見られないが、この図 3.8 および表 3.1 から、エピタキシャル Ag 層上では SiO_2 層上と比較して Co 粒子の平均粒径はわずかに小さいことが確認できる。

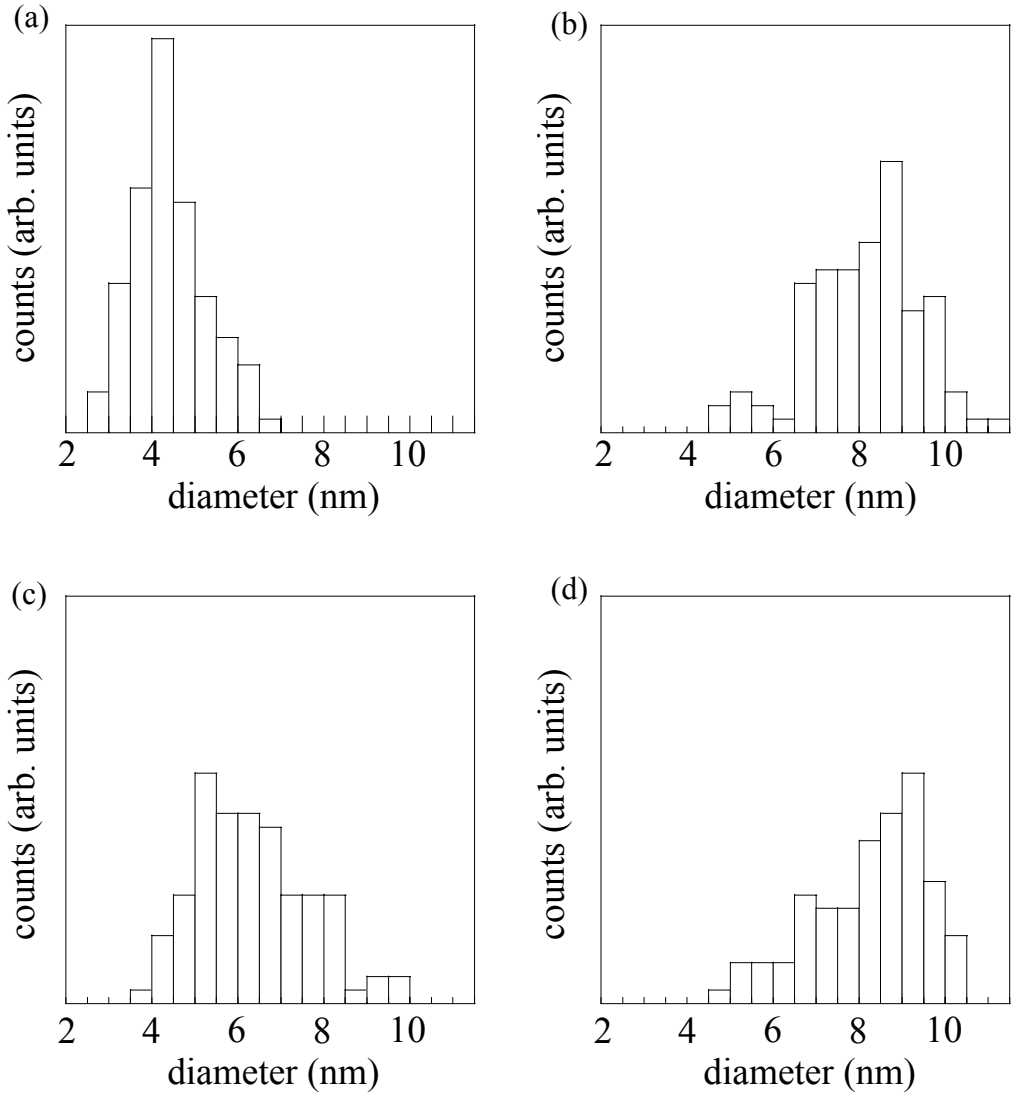

図3.8　エピタキシャルAg層上およびSiO_2上にCoを蒸着した後にN_2雰囲気、800ºC、15 minの熱処理後の試料表面のCo粒径分布のヒストグラム。それぞれエピタキシャルAg層上にCoを膜厚(a) 0.5 nm蒸着、(b) 2 nm蒸着、SiO_2層上にCoを膜厚(c) 0.5 nm蒸着、(d) 2 nm蒸着。

以上の観察結果は、エピタキシャル Ag 層上では SiO_2 層上に比べて Co 粒子の粒径を小さく、またその数密度を多くできることを示している。このことは、エピタキシャル Ag 層上と SiO_2 層上での、核発生のメカニズムおよび核発生サイトの違いが原因と、考えられる。Hu 等は、TiO_2(110)面での金属の成長様式の違いを例として、酸化膜上での遷移金属の成長様式の違いを遷移金属と酸化膜との酸素原子を介した相互作用と遷移金属原子同士の相互作用とし、これらの相互作用を遷移金属の酸化物生成熱と昇華熱の大きさの違いであると説明した[3.22]。Kakehi 等はこの議論を元に、SiO_2 層上での遷移金属の凝集の仕方の違いを決定するのは、SiO_2 層上での拡散長の違いであり、その拡散長は、遷移金属と酸化膜との相互作用を決定する遷移金属酸化物生成熱の違いで予想できるとした[3.23]。一方、Fruchart 等は、Au(111)面上での Co の場合、Au(111)面のステップのキンク上で Co が凝集して粒子となることを見出し、その周期が 10 nm 程度の非常に高密度な Co 粒子を、Au(111)面上に分散させている[3.24]。つまり、Kakehi 等は遷移金属酸化物生成熱に起因した SiO_2 層上の Co の拡散長が、Fruchart 等はキンクに起因した Au 上の Co の核発生サイトが、Co の凝集において重要なファクターであるとしている。SiO_2 層上とエピタキシャル Ag 層上での Co 凝集のメカニズムの違いを簡単に説明はできないが、ここで Au と Ag が同じ族として分類できるため同じ核発生メカニズムをもつと考えるとし、今回の結果から、エピタキシャル Ag 層上では、SiO_2 層上と比較してキンクに起因した核形成サイトが多いと推測され、Co 蒸着膜厚が 0.5 nm と十分に薄い場合には、Co 粒子の分散に違いが現れたと考えられる。

しかし、Co の蒸着膜厚が 2 nm と十分に厚くなると、Co 粒子の平均粒径およびその数密度に、大きな差は見られなかった。この理由として、熱処理時に起きる Co 粒子の表面泳動の際に、蒸着膜厚が厚い場合には初期の Co 粒子の平均粒径も大きくなるために、Co 粒子同士の衝突による粒同士の合体が頻繁に起こり、核形成のメカニズムの違いが Co 粒子の分散に与える影響を顕著に観察できなくなったと考えられる。

様々なバッファー層表面上での触媒金属の核発生メカニズムは、その後の CNT 成長に大きく関わるため、今後さらに核発生のメカニズムを解明する必要がある。

3.6　エピタキシャル Ag 層上での SWCNT 成長

次に、エピタキシャル Ag 層上および SiO_2 層上で分散した Co を触媒として用い、CH_3OH を炭素供給源としたアルコール CVD 法により、CNT の成長を行った。

図 3.9(a)および図 3.9(b)は、エピタキシャル Ag 層上に Co を 0.5 nm および 2 nm 蒸着した試料を用いて CNT 成長を行った後の試料表面の、図 3.9(c)および図 3.9(d)は、SiO_2 層上に Co を 0.5 nm および 2 nm 蒸着した試料を用いて CNT 成長を行った後の試料表面の SEM 像を、それぞれ示している。いずれの SEM 像においても、CNT と考えられる、細線状の構造物が確認できる。以降に示すラマン分光法および TEM 観察の結果から、これらの構造体が主に SWCNT であることがわかった。図 3.9(a)および図 3.9(c)に示した Co 蒸着膜厚 0.5 nm の場合、SiO_2 層上と比較してエピタキシャル Ag 層上では、高密度に SWCNT が存在し、また基板に対して垂直に成長していることが確認できる。SEM 像から見積もった CNT 膜の膜厚は、およそ 870 nm であった。表 3.1 から、SiO_2 層上の Co の平均粒径 6.3 nm と比較し、エピタキシャル Ag 層上では Co の平均粒径は 4.5 nm と非常に小さくまたその数密度も多いことから、この CNT 成長の差は触媒金属の分散の違いが大きく関わっていると考えられる。

次に、図 3.9(b)および図 3.9(d)に示した Co 蒸着膜厚 2 nm の場合は、Co 蒸着膜厚 0.5 nm の場合ほど、バッファー層の違いによる成長の違いは見られなかった。しかし、エピタキシャル Ag 層上では、CNT と考えられる構造物が SiO_2 層上と比較して、多くみられることがわかる。表 3.1 から SiO_2 層上の Co の平均粒径 8.8 nm、エピタキシャル Ag 層上の Co の平均粒径 7.1 nm と、わずかではあるがエピタキシャル Ag 層上で Co の微粒化が確認できるため、この CNT 成長の違いも触媒金属粒子の分散の違いに起因していると考えられる。また、Co 粒子の形状を注意深く観察すると、SiO_2 層上と比較してエピタキシャル Ag 層上では、球状に近い形をとっていると考えられる。つまり、同程度の平均粒径であっても、その表面積の増加により、気相アルコールとの反応が活発となり、CNT 成長の増加につながったと考えられる。

以上から、エピタキシャル Ag 層上では SiO_2 層上と比較し Co 粒子の分散の違いにより、CNT の成長がより促進されることがわかった。Co/Cr/Al のような多層触媒金属による触媒金属の凝集抑制により、CNT 成長の活性化エネルギーを下げることができるという報告もある[3.25]。このことは、触媒金属の凝集を抑えることによって、CNT

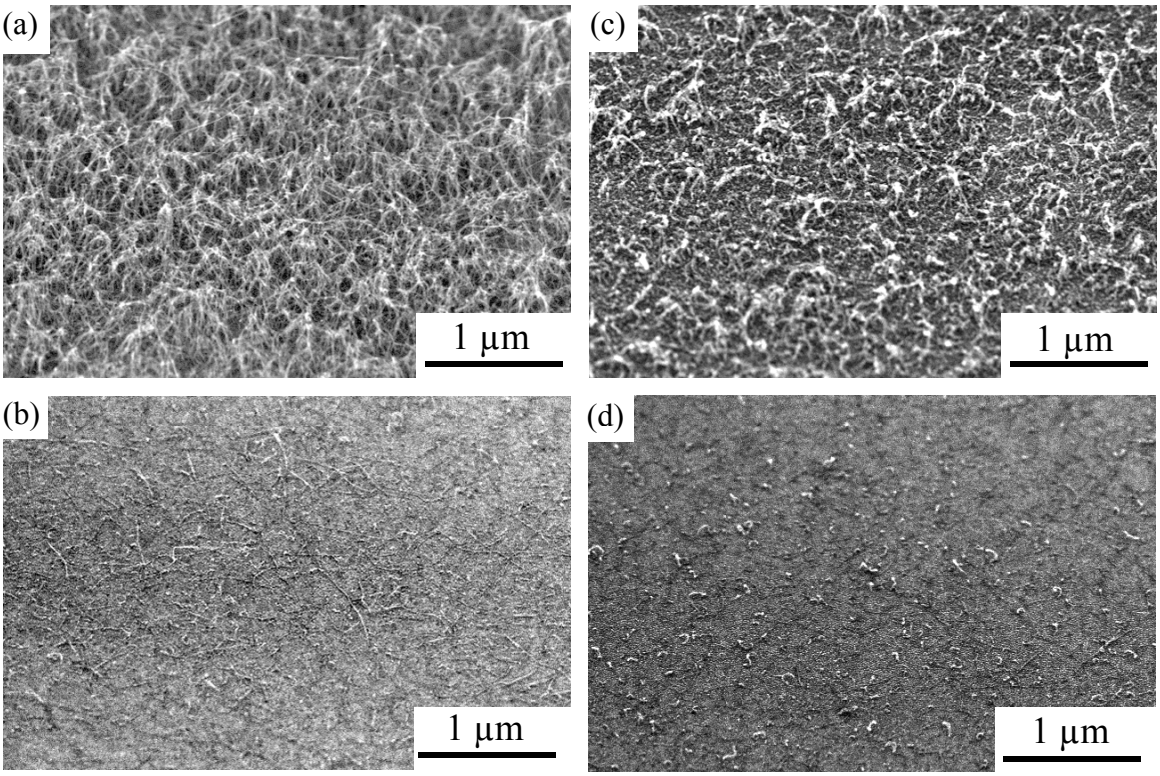

図3.9　CH_3OHを原料として、800ºC、30 minでCNT成長を行った試料表面のSEM像。それぞれエピタキシャルAg層上にCoを膜厚(a) 0.5 nm蒸着および(b) 2 nm蒸着、SiO_2層上にCoを膜厚(c) 0.5 nm蒸着および(d) 2 nm蒸着。

低温成長が可能であるということを示唆している。今回の場合は、低温成長という観点から実験を行っていないが、CNT 成長温度を SiO_2 層上と比較してエピタキシャル Ag 上では低くすることが可能であると考えられる。

次に、CNT 成長直後の試料表面をラマン分光法により観察することで、SEM により観察された構造体の評価を行った。様々な試料のラマンスペクトルを、図 3.10 に示す。いずれの条件の場合でも、1350 cm^{-1} 近傍に強い G-band、1590 cm^{-1} 近傍に弱い D-band、そして 100 cm^{-1}~400 cm^{-1} の領域に多くの RBM が観察できる。これらのピークから、図 3.9 の SEM 像において観察できた構造体の多くは、エピタキシャル Ag 層上および SiO_2 層上のいずれの場合でも、SWCNT であると考えられる。また、RBM のピーク位置から、d=248/ω の関係式により求めた SWCNT の直径を、図 3.10 のスペクトルの上の軸に示す。SiO_2 層上と比較して、エピタキシャル Ag 層上では SWCNT の直径は、より大きなものが成長していることが考えられる。また、G-band および D-band の面積強度より見積もった G/D を、同時に図 3.10 中に示す。この G/D の値は、Co 蒸着膜厚 0.5 nm および 2 nm のいずれの場合にも、SiO_2 層上と比較してエピタキシャル Ag 層上では、小さな値を示している。このことは、エピタキシャル Ag 層上で成長した SWCNT は、SiO_2 層上と比較して欠陥が多いこと、または CNT 成長における副生成物である a-C が、SiO_2 層上に比べてエピタキシャル Ag 層上では多いことを示唆している。ここで、エピタキシャル Ag 層上の SWCNT に、SiO_2 層上と比較して欠陥が多い理由を考察する。SWCNT 表面の graphite 構造は安定な構造であるが、CNT 成長に用いた触媒金属による、もしくは SWCNT 欠陥による燃焼の活性化エネルギーの低下が報告されている[3.26]。エピタキシャル Ag 層上の場合、SiO_2 層上と比較して SWCNT 燃焼の触媒となる可能性のある Ag をバッファー層として用いているため、SWCNT と Ag の接触部分において、CH_3OH から発生した OH ラジカルによる燃焼の活性化エネルギーが Ag が触媒となることで小さくなり、Ag 表面近傍で OH ラジカルにより欠陥が導入されたと考えることができるが、その詳細についてはさらに実験が必要である。

図 3.11 に、エピタキシャル Ag 上に膜厚 0.5 nm の Co を蒸着した試料を用いて成長した CNT の、TEM 像を示す。図 3.11(a)は広域 TEM 像、図 3.11(b)～図 3.11(d)は成長した SWCNT、DWCNT、そして MWCNT である。図 3.11(a)から、蒸着膜厚 0.5 nm の

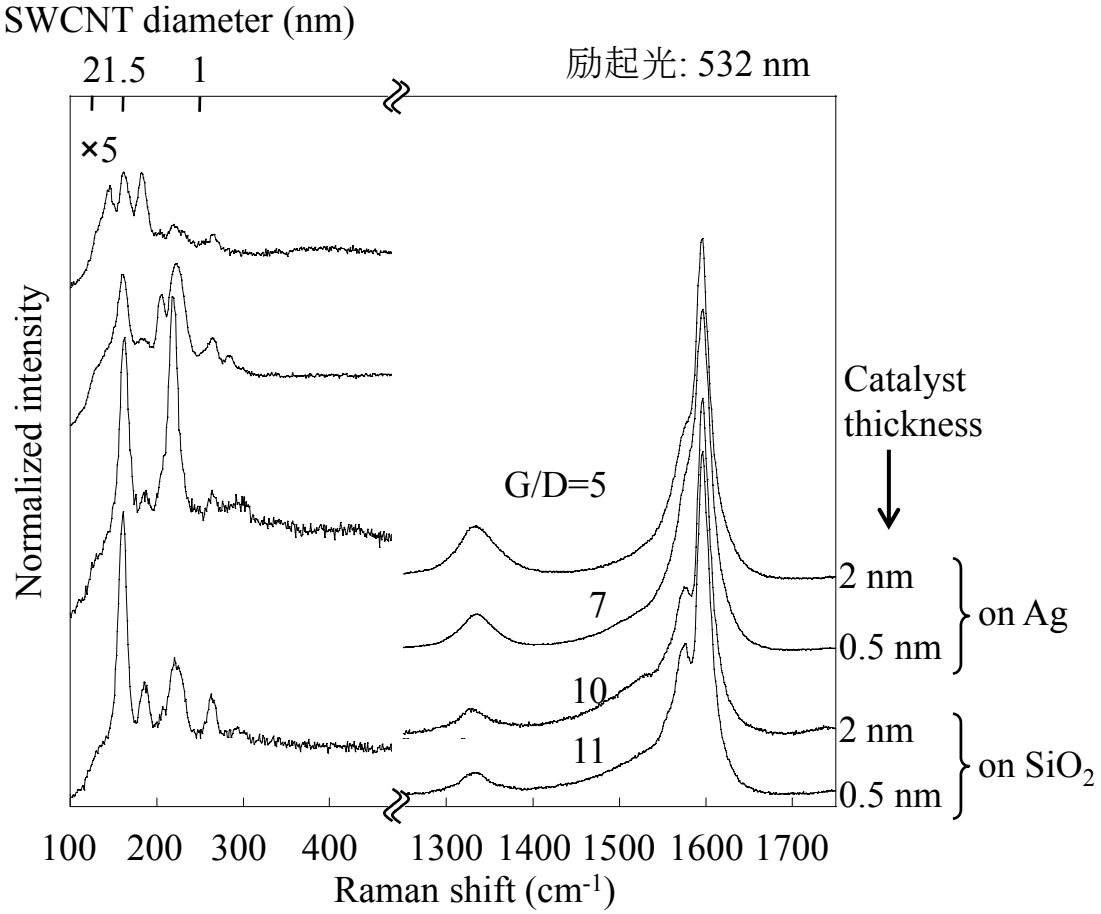

図3.10　CH_3OHを原料として800ºC、30 minでCNT成長を行った試料のラマンスペクトル。基板はエピタキシャルAg層上にCoを0.5 nmおよび2 nm蒸着、またはSiO_2層上にCoを0.5 nmおよび2 nm蒸着したもの。励起光波長は532 nm。

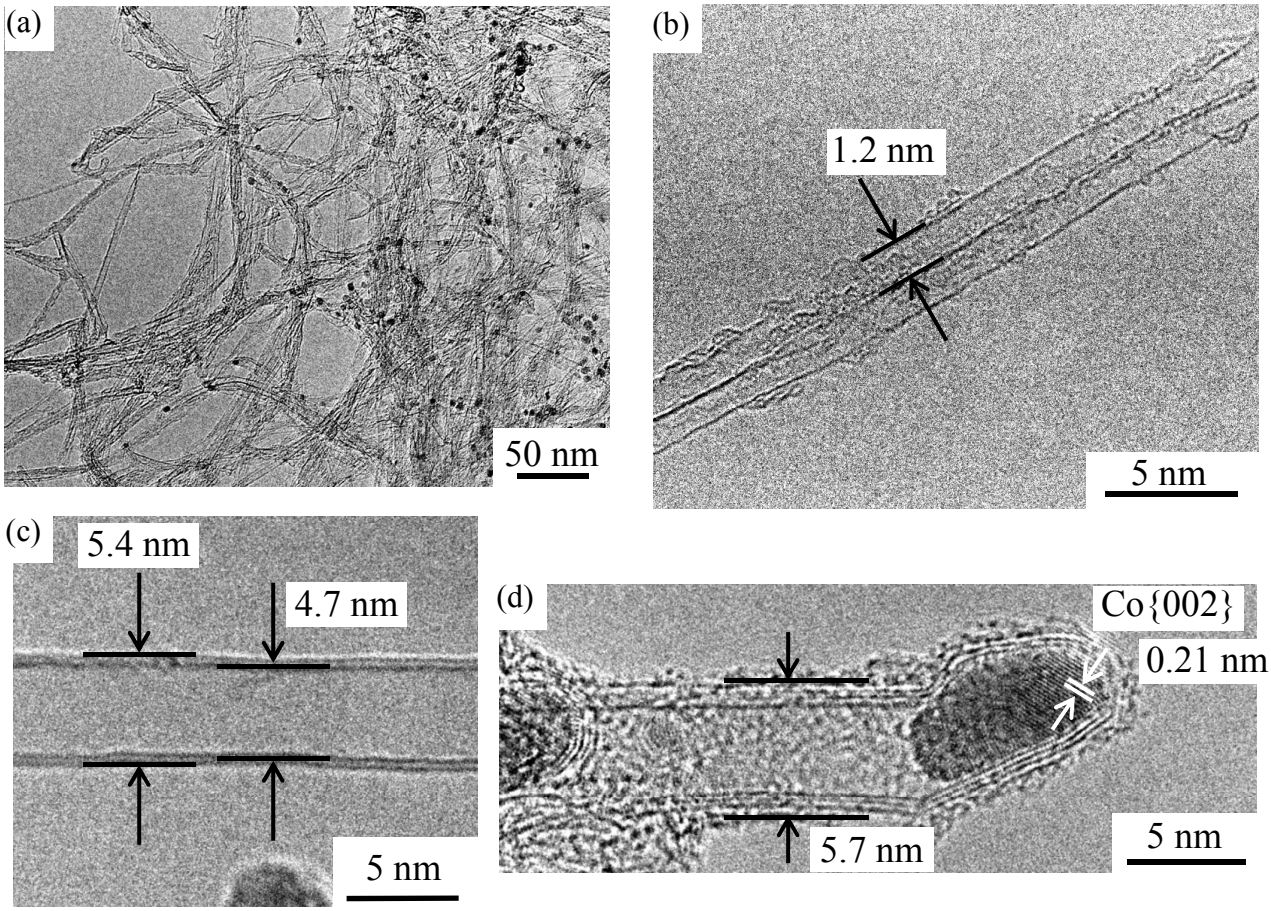

図3.11　エピタキシャルAg層上にCoを膜厚0.5 nm 蒸着し、CH_3OHを原料として800ºC、30 minでCNT成長を行った試料の（(a) 広域TEM像および(b) SWCNT、(c) DWCNT、および(d) MWCNTの高分解能TEM像。加速電圧は120 kV。

Co を用いてエピタキシャル Ag 層上で成長した CNT の多くは、SWCNT であることがわかる。この TEM 観察により見積もった SWCNT の割合は 90%以上であった。また、図 3.11(a)および図 3.11(b)から、成長した SWCNT は孤立または数本からなるバンドルを形成しており、その表面には a-C のような副生成物がほとんど付着していない事が確認できる。このことから、エピタキシャル Ag 層上において、不純物の少ない SWCNT の成長が確認できた。TEM 像により見積もった SWCNT の直径分布は、およそ 0.8 nm～4.2 nm であり、その平均直径は 3.1 nm であった。また、わずかではあるが図 3.11(c)および図 3.11(d)に示すような、DWCNT および MWCNT の成長も確認できる。

3.7　CNT 成長プロセス中のエピタキシャル Ag バッファー層の安定性

次に、CNT 成長直後のエピタキシャル Ag 層の構造について、説明する。

図 3.12(a)および図 3.12(b)は、CNT 成長直後の試料の θ-2θ 測定および 2θ 測定 XRD プロファイルである。本測定においても X 線の単色光化を行っていないために、CuKα 線および CuKβ 線に起因した回折ピークが現れる可能性があり、θ-2θ 測定時には、非常に強く現れる CuKα 線による Si(111)の回折ピークを含む領域を除いて、測定を行った。図 3.12(b)の 2θ 測定 XRD プロファイルからは、多結晶に起因した回折ピークは確認されない。また、図 3.12(a)の θ-2θ 測定 XRD プロファイルにおいて、2θ=25.660º の位置に CuKβ 線による Si(111)回折ピーク、および 2θ=38.280º の位置に CuKα 線による Ag(111)回折ピークが確認できることから、図 3.5 で示したエピタキシャル Ag 層成長直後と同様に Ag(111)//Si(111)の関係を保っていることがわかる。

図 3.13(a)および図 3.13(b)に、同試料の高分解能断面 TEM 像と平面 TED パターンを示す。d=0.24 nm および d=0.31 nm の格子縞が観察でき、Ag{111}および Si{111}に起因した格子縞だとわかる。この断面 TEM 像および平面 TED パターンと、図 3.6 に示したエピタキシャル Ag 層成長直後の断面 TEM 像および平面 TED と比較すると、エピタキシャル Ag 層が CNT 成長プロセス後に、その構造を保って安定に存在している事がわかる。

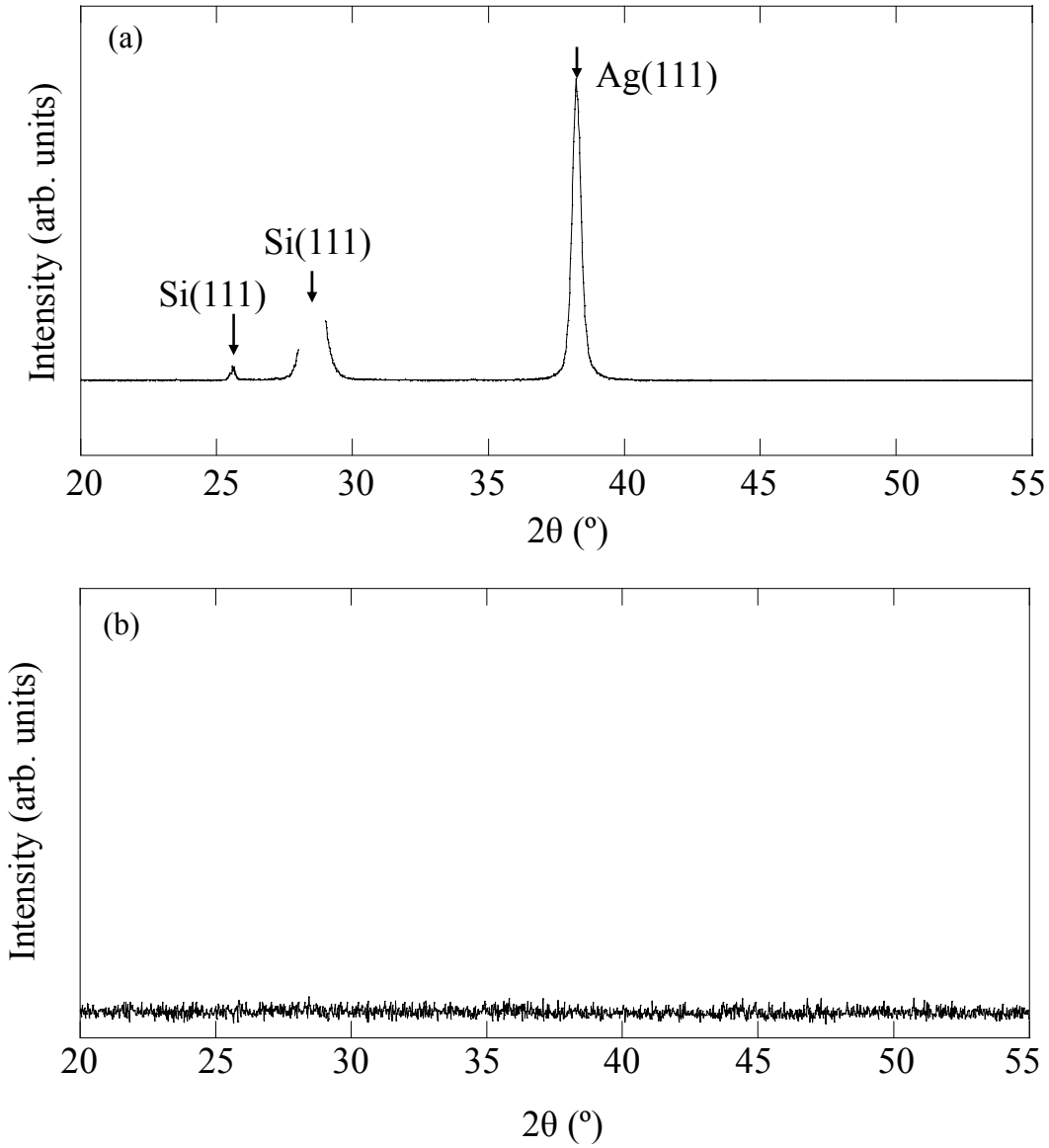

図3.12　CNT成長後のエピタキシャルAg層を作製した試料の
(a) θ-2θ測定および(b) 2θ測定のXRDプロファイル。

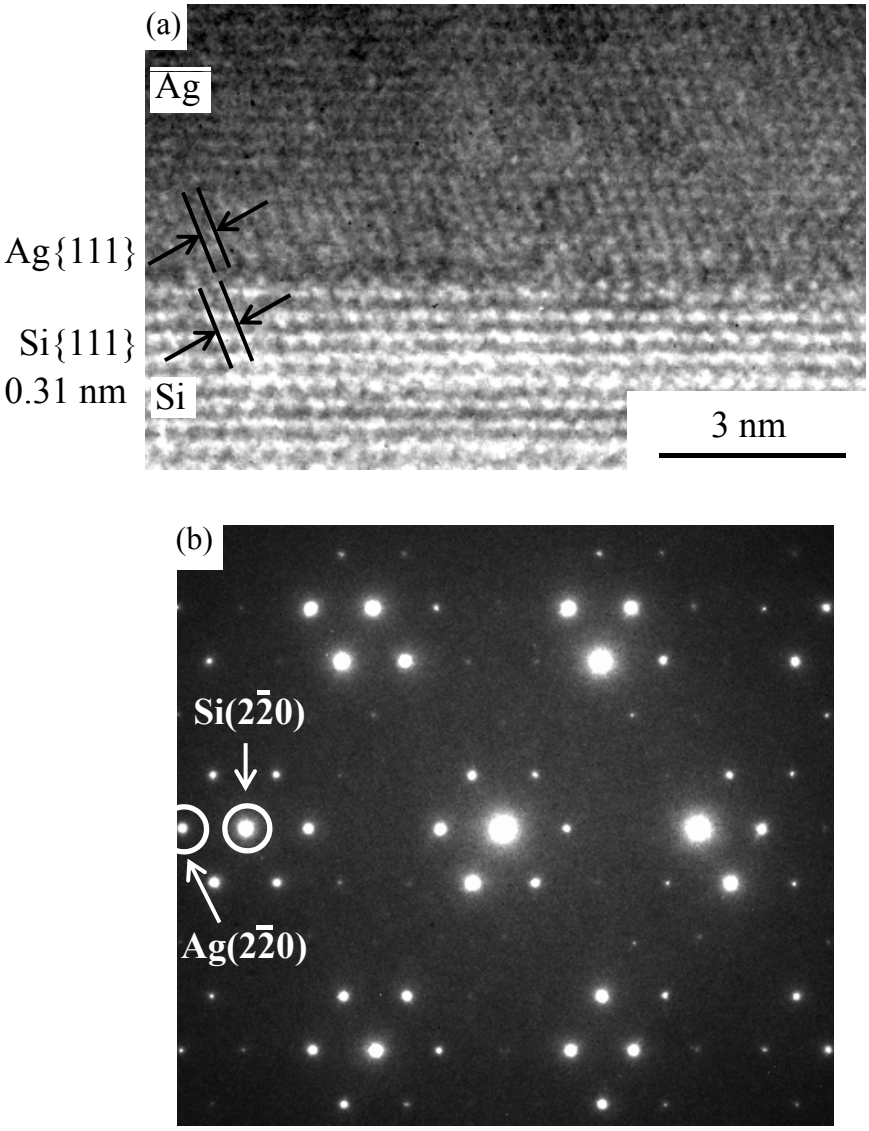

図3.13 CNT成長後のエピタキシャルAg層を作製した試料の(a) [110]入射高分解能TEM像および(b) [111]入射平面TEDパターン。電子線の加速電圧は200 kV。

3.8 まとめ

本章では、Si(111)基板上のエピタキシャル Ag 層をバッファー層として、SWCNT の成長を行った。

Si(111)基板上に蒸着した Ag を N_2 雰囲気中で熱処理することにより、エピタキシャル Ag 層の形成を実現し、このエピタキシャル Ag 層は CNT 成長プロセスを経ても安定に存在することがわかった。

エピタキシャル Ag 層上への蒸着および熱処理を行うことで分散した Co 粒子は、同じ条件で形成した SiO_2 層上の Co 粒子と比較して、その粒径は小さく、また数密度は多くなることがわかった。また、このように粒径を制御したエピタキシャル Ag 層上の Co 粒子を、触媒金属として CNT 成長を行うことで、SiO_2 層上と比較して欠陥が多いことが予想されるが、高密度な SWCNT の成長が可能であることがわかった。

以上の結果から、エピタキシャル Ag 層上での CNT 成長が可能であり、Si 基板上にエピタキシャル Ag 層の電極パターンを形成することで、エピタキシャル Ag 層上のみの自己整合的な SWCNT 成長の可能性を見出した。

参考文献

[3.1] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y. J. Jung, and P. M. Ajayan: J. Phys. Chem. B **107** (2003) 12161.

[3.2] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 073105.

[3.3] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani: Nanotechnology **17** (2006) 3412.

[3.4] S. Okada and A. Oshiyama: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 206804.

[3.5] N. D. Lang and W. Kohn: Phys. Rev. B **3** (1971) 1215.

[3.6] R. T. Tung and J. M. Gibson: J. Vac. Sci. Tech. A **3** (1985) 987.

[3.7] R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. P. Sullivan, and F. Schrey: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 72.

[3.8] T. C. Nason, L. You, and T. M. Lu: J. Appl. Phys. **72** (1992) 466.

[3.9] H. Baker: *Alloy phase diagrams*, ed. N. D. Wheaton, K. Mills (Materials Park, OH: ASM International, 1992).

[3.10] R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.

[3.11] E. I. Givargizov: J. Cryst. Growth **31** (1975) 20.

[3.12] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, and T. Hayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L526.

[3.13] C. P. Deck and K. Vecihio: Carbon **44** (2006) 267.

[3.14] D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, and S. Iijima: J. Phys. Chem. **110** (2006) 8035.

[3.15] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Norskov: Nature **427** (2004) 426.

[3.16] A. Cao, P. M. Ajayan, G. Ramanath, R. Baskaran, and K. Turner: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 109.

[3.17] H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, and M. Tsuji: Chem. Phys. Lett. **408** (2005) 433.

[3.18] M. Maret, K. Hostache, M-C. Schouler, B. Marcus, F. Roussel-Dherbey, M. Albrecht, and P. Gadelle: Carbon **45** (2007) 180.

[3.19] H. L. Skriver and N.M. Rosengaard: Phys. Rev. B **46** (1992) 7157.

[3.20] T. Wadayama, K. Takeuchi, K. Mukai, T. Tanabe, and A. Hatta: J. Vac. Sci. Technol. A

20 (2002) 299.

[3.21] H. Yanagisawa, S. Shinkai, K. Sasaki, J. Sakurai, Y. Abe, A. Sakai, and S. Zaima: J. Cryst. Growth **297** (2006) 80.

[3.22] M. Hu, S. Noda, and H. Komiyama: Surf. Sci. **513** (2002) 530.

[3.23] K. Kakehi, S. Noda, S. Chiashi, and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. **428** (2006) 381.

[3.24] O. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, and J. Kirschner: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 2769.

[3.25] H-C Cheng, K-C Lin, H-C Tai, C-P Juan, R-L Lai, Y-S Liu, H-W Chen, and Y-Y Syu: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 4359.

[3.26] R. Brukh and S. Mitra: J. Mater. Chem. **17** (2007) 619.