

SiC によるカーボンナノチューブ薄膜の作製と評価

泉田 福典*、馬場 守**、田中 慎造*

SiC を真空中 (1×10^{-2} Torr) で熱処理することにより、SiC 基板上へのカーボンナノチューブの配向化薄膜の作製を試みた。さらに熱処理後の SiC 基板表面の AFM 観察、ESCA 表面分析、ラマン散乱スペクトル測定を行った。その結果、表面は炭素リッチの状態であるが、SiC の分解し残りの粒状結晶が存在することが分かった。さらに、ラマン散乱スペクトルにはカーボンナノチューブによる特徴的なピークが観測され、SiC ウエハー表面にカーボンナノチューブが成長していることが示された。

キーワード：カーボンナノチューブ、SiC、薄膜、ラマン散乱

Fabrication and Evaluation of Carbon Nanotube Film on SiC

IZUMIDA Fukunori*, BABA Mamoru** and TANAKA Shinzou*

By heat treating SiC in a vacuum (1×10^{-2} Torr), we tried to fabricate the oriented carbon nanotube thin film on SiC wafer and carried out AFM observation, ESCA surface analysis and measured Raman scattering spectrum of the SiC wafer after heat treatment. Consequently, although the SiC surface was carbon-rich, it turned out that the granular crystal remained to decompose SiC exists. Moreover, the characteristic peak originating on the carbon nanotube was observed at the Raman scattering spectrum, so it was suggested that the carbon nanotubes grew on SiC wafer surface.

key words : Carbon Nanotube, SiC, Thin Film, Raman Scattering, ESCA

1 緒 言

炭素材料物質には、アモルファスカーボン、グラファイト(黒鉛)、ダイヤモンド、フラーレンなど様々な形態の物質がある。カーボンナノチューブはこれらと同じ炭素材料の1つであり、グラファイトの1層(グラフェンシート)が円筒形に丸まった細長いチューブである。その直径は1nm~数十nmと非常に細く、グラファイトと同様に電気伝導性を示し、場合によっては半導体として振舞うことが知られている。また、炭素間の結合力が強いいため、柔軟性と機械的強度に優れている。

これらユニークな特徴を有することから、下記のような分野への応用が期待され、一部実用化され始めている。

ディスプレイの電子放出エミッタ材料

プローブ型顕微鏡の探針

燃料電池・リチウム電池の電極材料

構造材料のための補強剤

ガス吸蔵材料

この他、電子デバイスの集積化、各種センサへの応用、カーボンナノチューブの装飾による新しい材料の開発など、応用分野はますます広がっている。

カーボンナノチューブの主な製造方法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法などが挙げられる。

これらの方法で作られたカーボンナノチューブには、触媒の金属微粒子やアモルファスカーボンが含まれるため、純度の高いカーボンナノチューブを取り出すには精製が必要である。また、カーボンナノチューブが互いに絡み合った状態で回収されるため、個々のチューブを任意の向きに配向させたり、複雑な形状を作ることは困難である。近年、M.KusunokiらはSiC単結晶ウエハーを真空中で加熱すると、ウエハー表面にカーボンナノチューブの配向化薄膜が成長することを報告した¹⁾。この方法は比較的簡単に良質のカーボンナノチューブを作製できる方法と考えられる。

そこで本研究では、カーボンナノチューブの応用の可能性を探るため、上記方法によりカーボンナノチューブの配向化薄膜を作製し、その評価を行った。

2 実験方法

2-1 SiCによるカーボンナノチューブ薄膜の成長

(0001)SiC単結晶ウエハーを真空中で1500以上で加熱すると、ウエハー表面にカーボンナノチューブの配向化薄膜が成長することが報告された。また、ウエハーの表面をカーボン原子で終端されたウエハーの場合にはウエハーに垂直に配向したカーボンナノチューブ膜が

* 電子機械部

** 岩手大学工学部電気電子工学科

成長し、ウエハー表面が Si で終端されたウエハーの場合にはウエハーに平行に配向したカーボンナノチューブ膜が成長することも報告している²⁾。

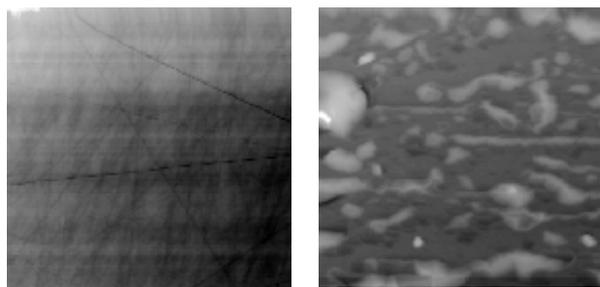
SiC は C と Si が交互に配列したセラミックスである。SiC は高温で酸素により酸化される。酸素分圧が高い場合には、高温酸化により SiO₂ が生成される。SiO₂ は表面を覆って保護膜となるため、SiO₂ の形成後は酸化が抑制される。一方、酸素分圧が低い場合は、高温酸化により SiO が生成される。SiO は気化するために、SiC は酸化により減量することが知られている³⁾。すなわち SiC ウエハーを真空中で加熱すると、雰囲気中の微量な O₂ が SiC の Si 原子と結びつき、SiO となって Si 原子がウエハーから除去される。ここで残された C 原子は構造を再構成してカーボンナノチューブに成長し、表面にカーボンナノチューブ薄膜が形成されるものと考えられている²⁾。従って、加熱温度が高く、加熱時間が長いほどカーボンナノチューブの長さが長くなると考えられる。また真空度が低い方が、長いカーボンナノチューブが成長することも報告されている⁴⁾。

2 - 2 SiC 単結晶の熱処理

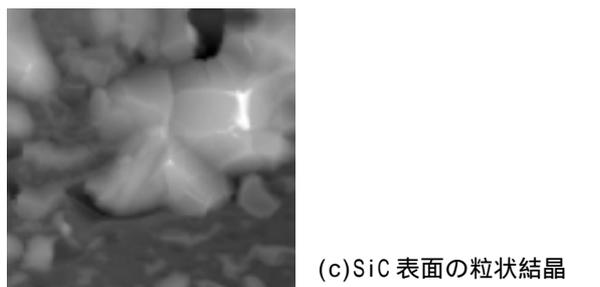
表面が炭素で終端された 5mm×5mm の N 形 4H-SiC (0001)(Cree Inc.製) を、アセトン中で 5 分間超音波洗浄し、雰囲気式電気炉(島津製作所製 PVS(G)gr20/20)により、1×10⁻²Torr、1500 で 1 時間熱処理した。その後、AFM による観察、ESCA による表面深さ方向分析、ラマン散乱スペクトルの測定を行った。

2 - 3 熱処理時間依存性

同じウエハーから切り出した試料を同電気炉により 1×10⁻²Torr、1500 で、それぞれ 1 時間、2 時間、4 時間熱処理し、ラマン散乱スペクトルの測定を行った。



(a) 熱処理前の SiC 表面 (b)熱処理後の SiC 表面



(c)SiC 表面の粒状結晶

図 1 SiC 表面の AFM 観察 (10 μm×10 μm)

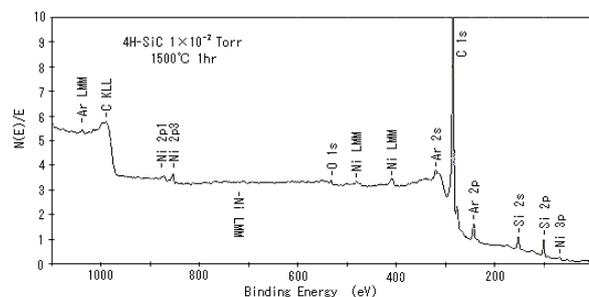
3 実験結果および考察

3 - 1 AFM による表面観察

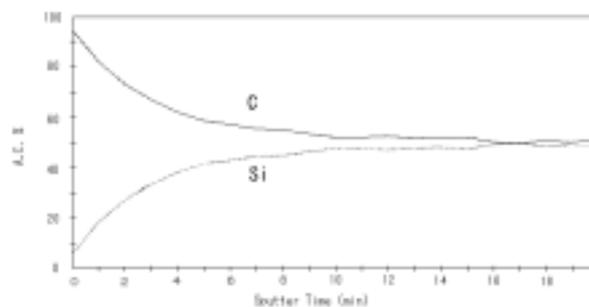
図 1 に AFM (セイコー・インスツルメンツ社製 SPA-500) により表面を観察した結果を示す。(a)は熱処理前の SiC 表面、(b)は 1×10⁻²Torr、1500 で 1 時間熱処理した後の SiC 表面である。

熱処理前は表面研磨により非常に滑らかな状態であるが、熱処理後は SiC の熱分解により比較的平坦な部分と粒状結晶の部分とが見られる。比較的平坦な部分では、表面 Si の酸化により表面にカーボンナノチューブの薄膜が成長しているものと考えられる。粒状結晶を別の視野で観察した結果を図 1(c)に示す。粒状結晶にはエッチングと同様な方位面が見られることから、粒状結晶は表面で分解し残った SiC 結晶であると考えられる。このような結晶が残る原因として、ウエハー上における不均一な温度分布やウエハーの欠陥によることが考えられる。

3 - 2 ESCA による表面分析



(a) XPS スペクトル分析



(b) C と Si の深さ方向プロファイル

図 2 ESCA による表面分析

AFM で観察した SiC について ESCA (アルバックファイ社製 ESCA5600ci) により、表面の元素分析(図 2(a))と深さ方向の C と Si の組成比(図 2(b))の測定を行った。

表面分析では主に C と Si が観測され、特に C(1s)に対応する結合エネルギーでは非常に強いピークが観測されている。このことから、表面は炭素で覆われていることが推測される。なお、観測された Ni は、これは N 形 SiC とするためにドーブされている不純物元素である。

Ar エッチングを行いながら元素分析を行い、深さ方向での C と Si の組成比を測定した(図 2(b))。表面では C と Si の組成比は C:Si=93:7 で炭素リッチであるが、

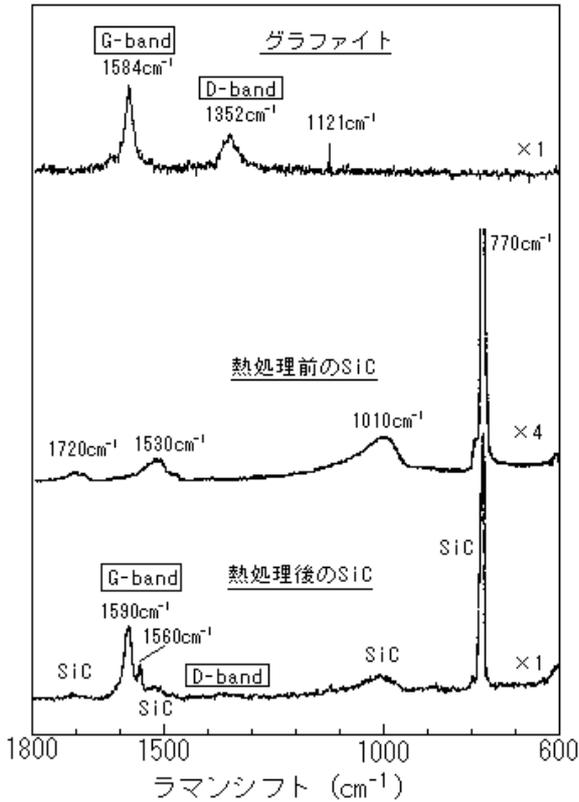


図3 SiCのラマン散乱スペクトラム

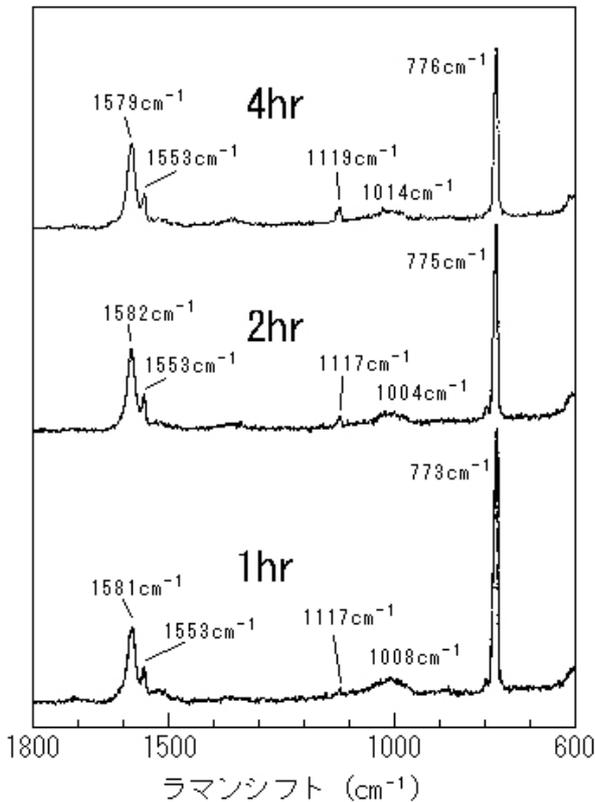


図4 熱処理時間依存性

10min 以上スパッタリングすると組成比はほぼ C:Si=50:50 となり、母体の SiC の組成比に一致する。このことから上面にカーボンの薄膜が形成されていることが示された。なお、表面にも Si が存在することから、AFM で観察された粒状結晶は分解し残った SiC であると考えられる。

3 - 3 ラマン散乱スペクトル測定

熱処理前の SiC と 1 時間熱処理後の SiC に対して、レーザーラマン分光測定装置(日本分光工業社製 NR-1000)により、励起光の波長 514.5nm、レーザー出力 400mW でラマン散乱スペクトルの測定を行った。その結果を図 3 に示す。また、同図中にグラファイトのラマン散乱スペクトルも示す。

熱処理前の SiC では、770cm⁻¹の強いピークと、1010cm⁻¹、1530cm⁻¹、1720cm⁻¹の弱いピークが見られる。この SiC を熱処理すると各ピークは減退し、1560cm⁻¹と 1590cm⁻¹に新しいピークが観測された。また、1350cm⁻¹付近にわずかな散乱が観測されている。

1590cm⁻¹ 付近のピークは、グラファイトにおける炭素の伸縮運動 (E_{2g} モード) による G バンド (1584cm⁻¹) に対応する。今回の測定では 1560cm⁻¹と 1590cm⁻¹の2つのピークが観測されているが、この結果は A.M.Rao ら⁵⁾の単層ナノチューブによる実験結果と一致する。A.M.Rao らによる計算結果から、1590cm⁻¹のピークは A_{1g}、E_{1g}、E_{2g}の混合モードによるもの、1560cm⁻¹のピークはカーボンナノチューブの円筒形状に伴う E_{2g} モードの折り返し (ゾーンフォールディング) によって生じるものと考えられる。

グラファイトにおける 1352cm⁻¹のピークは D バンド (Disorder band) と呼ばれ、結晶格子の乱れに由来するラマン散乱と考えられている⁶⁾。熱処理後の SiC における D バンドの散乱強度はきわめて弱いため、表面のカーボンナノチューブ薄膜は非常に高い結晶性を持つと考えられる。

表 1 熱処理時間とラマン散乱強度

ラマンシフト (cm ⁻¹)	ラマン散乱強度		
	1 時間	2 時間	4 時間
773	112	84	72
1008	7	6.5	4
1117	4	5	7
1553	15	16	14
1581	32	35	36

3 - 4 熱処理時間依存性

1×10⁻⁴Torr、1500 の条件で、熱処理の時間を 1 時間、2 時間、4 時間と変えた場合のラマン散乱スペクトルを図 4 に示す。熱処理時間を長くするほど SiC 固有の 773cm⁻¹のラマン散乱ピーク強度がわずかに減少した。しかし G バンドのピーク強度および半値幅はあまり変化を示さないことから、熱処理時間の増加による薄膜生成への効果

は少ないと考えられる。

一方、熱処理時間が長くなるにつれ 1120cm^{-1} 付近のピークが大きくなる傾向が見られる。このピークは図3のグラファイトのラマンスペクトルでも観測されているが、その由来については特定できていない。

4 結 言

SiC ウエハーを真空中で 1500 で熱処理することにより、SiC 表面上にカーボンナノチューブの配向化薄膜の作製と評価を行った。その結果、表面が炭素リッチの状態であることが確認され、ラマン散乱スペクトル測定によりグラファイトの G バンドにカーボンナノチューブ特有の散乱ピークが観測されたことから、表面にカーボンナノチューブ薄膜が成長していることが示された。しかし、表面には SiC の分解し残りの粒状結晶が至る所に観測され、一様な膜ではないことも分かった。

一方、ラマン散乱スペクトル測定では、熱処理時間による大きな違いが見られなかった。

文 献

- 1) M.Kusunoki, T.Suzuki, K.Kaneko and M.Ito: *Philos. Mag. Lett.*, 79, 153(1999)
- 2) M.Kusunoki, T.Suzuki, T.Hirayama, N.Shibata and K.Kaneko: *Appl. Phys. Lett.*, 77, 531(2000)
- 3) 日本学術振興会高温セラミックス材料第124委員会編: *SiC セラミックス新材料*, 内田老鶴圃, 7(2001)
- 4) 田中一義編: *カーボンナノチューブ*, 化学同人, 89(2001)
- 5) A.M.Rao, E.Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P.C.Eklund, K.A.Williams, S.Fang, K.R.Subbaswamy, M.Menon, A.Thess, R.E.Smalley, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus: *Science*, 275, 187(1997)
- 6) 齋藤弥八, 坂東俊治: *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社, 125(1998)