イオンビーム照射による表面変性効果 を用いたカーボンナノチューブ形成 に関する研究[†]

辛山慶訓¹・大樋浩司¹・山崎絢哉¹

碓 智徳²・山内貴志¹・内藤正路¹

¹九州工業大学大学院工学研究院

☎ 804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1

²宇部工業高等専門学校

☎ 755-8555 山口県宇部市常盤台 2-14-1

(2011 年 2 月 9 日受付；2011 年 4 月 26 日掲載決定)

Influence of the Ion-Beam Irradiation on the Growth of Carbon Nanotubes in the SiC Surface Decomposition Method

Yoshinori KARAYAMA¹, Hiroshi OHAZE¹,

Junya YAMASAKI¹, Tomonori IKARI²,

Takashi YAMAUCHI¹ and Masamichi NAITOH¹

¹Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550

²Ube National College of Technology, 2-14-1 Tokiwadai,
Ube, Yamaguchi 755-8555

(Received February 9, 2011 ; Accepted April 26, 2011)

We have investigated the formation of carbon nanotubes (CNTs) by the SiC surface decomposition method using transmission electron microscopy. When the SiC (000 $\bar{1}$) surface was irradiated by Ar⁺ ions at 1 keV with a dose of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ followed by annealing at 1700°C for 2 h, long CNTs were formed on the surface. In the case of SiC (0001) surface, on which graphene layers are obtained without Ar ion bombardment, CNTs were formed on the surface with Ar ion bombardment. These results indicate that a damage of the surface effects the CNT formation in the SiC surface decomposition method.

KEYWORDS : carbon nanotube, SiC, ion-beam,
TEM

1. は じ め に

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素原子が円筒状に単または多層で構成された物質で、水素吸蔵性、電界放出性、電気伝導性、機械的強度などにおいて優れた特性を有しており、様々な分野での応用が期待され盛んに研究されている。

CNT を生成する方法としてはアーク放電法¹⁾、レーザー蒸着法²⁾、化学気相成長法³⁾など様々あるが、本研究では SiC 表面分解法^{4,5)}を用いた。SiC 表面分解法は触媒を必要とせず、真空中で SiC 単結晶を熱処理するだけで CNT が生成できるという非常にシンプルな方法である。この方法では高配向・高密度なジグザグ型の CNT が得られることがわかっているが、CNT のさらなる応用を考えた場合、CNT の選択成長技術やカイラリティの制御などの知見を得る必要があると思われる。

我々のこれまでの研究において、SiC 表面をレーザー照射することによって CNT の選択成長ができることを示した⁶⁾。本研究では、SiC 表面にイオンビームを照射することにより、イオンビームの照射損傷効果が CNT 生成に与える影響について透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて調べた。

2. 実 験 方 法

6H-SiC ウェハ (CREE Research Inc.) から切り出した試料をサンプルとして用いた。エタノールと純水でそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行い、濃度 5% のフッ酸に浸し酸化膜除去を行った。イオンビーム照射においては、酸化膜除去を行った試料表面に 1 keV あるいは 5 keV の Ar イオンを入射角 45° で 1 時間行った。CNT 生成においては、高真空 ($2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 中で 1700°C (昇温レート : 100°C/min) で 2 時間熱処理を行った。熱処理を行ったそれぞれのサンプルを 50 μm までダイヤモンドシートを用いて研磨し、カーボン蒸着を行って表面を保護した後、集束イオンビーム法によって薄膜化し、TEM を用いて断面観察を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 (a) は、イオンビーム照射なしで SiC(000 $\bar{1}$) 面 (C 面) に熱処理を行ったサンプルの断面 TEM 像である。Fig. 1 (a) より、表面付近に厚さ 95 nm 程度の CNT 層が形成されていることがわかった。次に C 面に Ar イオンを加速電圧 1 keV で照射した後に熱処理した

[†] 第 30 回表面科学学術講演会 (2010 年 11 月 4 日~11 月 6 日) にて発表

E-mail : naitoh@elcs.kyutech.ac.jp

Fig. 1. Cross sectional TEM images of the interface formed by annealing a SiC(0001) surface (a) without and (b) with Ar ion bombardment of 1 keV.

サンプルの断面 TEM 像を Fig. 1 (b) に示す。このとき、サンプル表面には 190 nm の CNT 層が形成された。この CNT 層の厚さは Ar イオンを照射しなかった場合と比べて 2 倍程度大きくなった。このときの Ar イオンのビーム電流密度は 200 nA/cm^2 程度であったことから、 $4.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ($= 3.7 \text{ ML}$) の Ar イオンがサンプル表面に到達したと見積もることができる。

Fig. 2 (a) は、C 面に Ar イオンを加速電圧 5 keV で照射した後に熱処理したサンプルの断面 TEM 像である。このとき、CNT は形成されず、アモルファス C 層が SiC 基板表面に形成された。次に SiC(0001) 面 (Si 面) に Ar イオンを加速電圧 5 keV で照射した後に熱処理したサンプルの断面 TEM 像を Fig. 2 (b) に示す。これまでの我々の実験においては、Si 面を熱処理した場合には CNT は得られずグラフェン層が形成されたが⁷⁾、Ar イオンビームを照射した場合には 185 nm の CNT 層が得られた。

SiC 表面分解法においては、以下のような CNT 形成メカニズムが提案されている⁵⁾。まず初めに SiC 基板を加熱することで酸化反応が表面付近で起こり、Si 原子が SiO として脱離して残された C 原子が CNT の前駆体であるカーボンナノキャップを形成する。さらに加熱することで、SiC の分解に伴い C 原子が供給されて SiC 基板内部に向けて CNT が自己組織的に成長する。C 面において 1 keV の Ar イオンビームを照射することで CNT 成長が促進された理由として、SiC 基板における Si と C の結合がイオンビーム照射により切られて表面からの Si の脱離が容易になったことがあげられる。C 面に 5 keV の Ar イオンビームを照射したとき CNT が形成されなかったのは、高いイオンエネルギーのため SiC 基板の表面構造までもが大きく乱され、CNT 生成に必要なカーボンナノキャップが形成されなかったからであると考えられる。Si 面に 5 keV の Ar イオンビームを照射した場合には CNT が成長したが、これはイオンビーム照

Fig. 2. Cross sectional TEM images of the interface formed by annealing (a) a SiC(0001) surface and (b) a SiC(0001) surface with Ar ion bombardment of 5 keV.

射なしでは Si 面ではグラフェンが形成されるがイオンビーム照射によりグラフェン形成が困難になり、カーボンナノキャップが形成されて CNT が成長したと思われるが、詳細については不明である。

今後、イオンビームの種類、エネルギー、照射量などを変化させたときの CNT 成長について、また、イオン照射した SiC 表面の観察やイオン散乱シミュレーションなどを用いて、SiC 基板の表面損傷についても調べていく必要がある。

4. ま と め

C 面に Ar イオンを 1 keV で 1 時間照射後に熱処理することで、イオンビームを照射しない場合よりも長い CNT 層が得られた。イオンビームを照射しない場合には Si 面ではグラフェン層が形成され CNT 層は形成されなかったが、Ar イオンを 5 keV で 1 時間照射した後に熱処理することで Si 面においても CNT が形成されることがわかった。

文 献

- 1) E.G. Gamaly and T.W. Ebbesen : Phys. Rev. B **52**, 2083 (1995).
- 2) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fisher and R.E. Smalley : Science **273**, 483 (1996).
- 3) Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal and P.N. Provencio : Science **282**, 1105 (1998).
- 4) M. Kusunoki, N. Shibata, M. Rokkaku and T. Hirayama : Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L605 (1998).
- 5) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko : Appl. Phys. Lett. **77**, 531 (2000).
- 6) H. Konishi, H. Matsuoka, N. Toyama, M. Naitoh, S. Nishigaki and M. Kusunoki : Thin Solid Films **464/465**, 295 (2004).
- 7) M. Naitoh, M. Kitada, S. Nishigaki, N. Toyama and F. Shoji : Surf. Rev. Lett. **10**, 473 (2003).