SiC 表面へのイオンビーム照射を用いた カーボンナノチューブ生成の制御*

瀬尾甲太郎*¹・高松 草平*²・近藤 利紀*¹
碓 智徳*³・内藤 正路*²

Growth Control of Carbon Nanotubes Using Ion-Beam Irradiation Effect in the SiC Surface Decomposition Method

Kotaro SEO*¹, Sohei TAKAMATSU*², Toshinori KONDO*¹,
Tomonori IKARI*³ and Masamichi NAITOH*²

*¹Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550, Japan

*²Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology,
2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808-0196, Japan

*³Ube National College of Technology, 2-14-1 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8555, Japan

(Received November 19, 2013, Accepted February 12, 2014)

We have investigated ion-beam irradiation effects on the growth of carbon nanotubes (CNTs) in the SiC surface decomposition method. A SiC(000 $\bar{1}$) surface was irradiated by Ar⁺ ion with 1 or 5 keV for 1 h and then annealed at 1700°C for 2 h at a pressure of 2×10^{-2} Pa. We found that the CNTs grown on the surface with 1 keV Ar⁺ ion irradiation are longer than CNTs grown without Ar⁺ ion irradiation. In the case of Ar⁺ ion irradiation at 5 keV, short CNTs are formed on the surface. These results indicate that damage to the SiC(000 $\bar{1}$) surface affects the CNT formation in the SiC surface decomposition method.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素原子から成るグラフェンシートが円筒状に構成された物質で、電気・熱伝導性、機械的強度、ガス吸蔵性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ている¹⁻⁴⁾。

CNT の生成方法は多々存在するが、本研究ではその内の一つの生成方法である SiC 表面分解法に着目した。SiC 表面分解法は真空中で SiC 単結晶を加熱するだけで触媒無しに CNT を生成する方法である⁵⁻⁸⁾。この方法では高配向、高密度でジグザグ型の CNT を容易に生成することができるが、この方法により作製された CNT を更なる応用へと展開していくためには、CNT の長さや直径などのサイズ制御や選択成長技術などの知見を得る必要がある。

本研究では、熱処理前の SiC 基板表面に Ar⁺ イオンビームを照射することによる表面構造の変化が CNT 生成に与える影響について、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線光電子分光法 (XPS) 及びラマン分光法を用いて調べた。

2. 実験方法

6H-SiC(000 $\bar{1}$) ウェハから $1 \times 7 \times 0.33$ mm³ に切り出した試料をエタノールと純水でそれぞれ 3 分間超音波洗浄し、フッ酸洗浄により酸化膜除去を行った。その後、SiC 試料に

Ar⁺ イオンを照射 (照射エネルギー: 1 keV・5 keV, 照射時間: 1 h, 照射量: 4.5×10^{15} atoms/cm², 照射角度 45°) し、高真空中 (2.0×10^{-2} Pa) で 1700°C (昇温レート: 100 °C/min), 2 h の熱処理により CNT 生成を行った。熱処理後の試料は 50 μ m までダイヤモンドシートによる研磨を行い、集束イオンビーム法を用いて厚さ 100 nm まで薄片化し、TEM 観察 (加速電圧: 200 kV) を行った。さらに、XPS (X 線源: AlK α , 波長: 0.834 nm, パスエネルギー: 20 eV, 検出角: 35°) によりイオンビーム照射後の試料表面、ラマン分光法 (励起源: Ar⁺, 励起波長: 514.5 nm) により生成した CNT の結晶性について調べた。

3. 実験結果及び考察

Fig. 1(a) は、イオンビーム照射なしで熱処理を行った SiC 試料の断面 TEM 像である。Fig. 1(a) より、SiC 表面上に約 130 nm の長さの CNT が形成されたことがわかる。

Fig. 1(b), (c) はそれぞれ Ar⁺ イオンを照射エネルギー 1 keV 及び 5 keV で SiC 表面に照射した後に熱処理を行った試料の断面 TEM 像である。Fig. 1(b) より 1 keV で照射を行った場合には SiC 表面上に約 270 nm の長さの CNT が形成され、Fig. 1(c) より 5 keV で照射を行った場合には約 70 nm の長さの CNT が形成されたことがわかる。これらの結果は、熱処理前の SiC 表面に特定のエネルギーの Ar⁺ イオンビームを照射することにより CNT 生成を促進あるいは抑制できることを示している。

Ar⁺ イオンビーム照射による SiC 表面への影響を調べるために XPS 測定より SiC 表面の化学結合状態の分析を行った。**Fig. 2** はそれぞれ Ar⁺ イオンビーム照射なし、照射エネルギー 1 keV 及び 5 keV で熱処理前の SiC 表面に照射し

* 平成25年11月26日 第54回真空に関する連合講演会で発表

*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 九州工業大学大学院生命体工学研究科 (〒808-0196 福岡県北九州市若松区ひびきの 2-4)

*³ 宇部工業高等専門学校 (〒755-8555 山口県宇部市常盤台 2-14-1)

Fig. 1 Cross-sectional TEM images of the interface formed by annealing the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) surface (a) without Ar⁺ ion irradiation and with Ar⁺ ion irradiation at (b) 1 keV and (c) 5 keV.

Fig. 2 Deconvoluted Si 2p XPS spectra for SiC(000 $\bar{1}$) surfaces (a) as received, with Ar⁺ ion irradiation at (b) 1 keV and (c) 5 keV.

た試料から測定した Si 2p スペクトルである。Fig. 2(b), (c) より Ar⁺ イオンビームを照射することで Si 酸化物 (SiO₂, SiO) のピーク強度が増加していることがわかる。この原因として、Ar⁺ イオンビーム照射により SiC 表面の Si 原子と C 原子の結合が切れ、Ar⁺ イオンビーム照射後の試料を XPS 測定のために別チャンバーに移送する際に大気に曝したことで Si が酸化したことが挙げられる。

Fig. 3 に、照射エネルギー 1 keV 及び 5 keV の条件で Ar⁺ イオンを SiC に照射した際に SiC 表面から深さ方向に対する注入された Ar 原子の分布と照射損傷をシミュレーションソフト (SRIM 2013)⁹⁾ により求めた結果を示す。照射損傷については、原子 1 個あたりの平均変位量 dpa (displacement per atom) で表されている。Fig. 3 より照射エネルギー 1 keV 及び 5 keV においては Ar 原子が平均で 1.8 nm,

Fig. 3 The distributions of Ar atoms and damages of the SiC surface with Ar⁺ ion irradiation at (a) 1 keV and (b) 5 keV, calculated by SRIM 2013.

4.6 nm 侵入し、損傷を与える範囲は表面から 3 nm, 9 nm 程度であることが予測できる。XPS の検出深さは通常数 nm 程度であることから、照射エネルギーが 1 keV 及び 5 keV のどちらの場合も、Ar⁺ イオンビーム照射による損傷表面を主に測定していると考えられる。よって Ar⁺ イオンビーム照射なしの表面と比べて、SiC ピークが減少し SiO₂, SiO ピークが増加する。照射エネルギーが 5 keV の場合、Fig. 3 (b) から Ar⁺ イオンビーム照射による損傷は深さ 3 nm のところで最大になるので、最表面付近ではあまり損傷が大きくなく、従って SiC 結合が多く残っていると考えられるので、SiC ピークの減少と SiO₂ ピークの増大が抑えられている。

SRIM により Fig. 3(a) の実験条件での C 及び Si のスパッ

タリング率 (atoms/ion) を求めるとそれぞれ1.30, 2.19と見積もることができ, Si が C よりもスパッタリングされやすいことがわかる. そのため, SiC 表面が C リッチになり, CNT 形成を促進する一因となっていると思われる.

照射エネルギー 5 keV においては, 0.4 dpa 程度でアモルファス化が生じる¹⁰⁾ことを考慮すると, 約7.2 nm の厚さのアモルファス SiC が形成されると予想できる.

熱処理前の SiC 表面への Ar⁺ イオンビーム照射が CNT の成長の促進及び抑制する原因として, Si と C の結合の破壊及び Ar⁺ イオンが SiC 内部に侵入することで導入される損傷の範囲が関係していることが考えられる. SiC 表面分解法において, 次のような CNT 成長様式が提案されている. 初めに SiC 基板を加熱することで酸化反応が表面で起こり, 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 の分解が継続され, Si 原子のみが蒸発し, SiC 基板内部に向けて CNT が SiC 結晶中のジグザグのエッジを有する六員環の構造を利用してジグザグ型の CNT が成長する⁸⁾.

照射エネルギー 1 keV の Ar⁺ イオンビームの照射により CNT の成長が促進した理由として, Figs. 2(b), 3(a)の結果より, SiC 表面近傍に損傷が導入されることで Si と C の結合が破壊され, 熱処理時において Si の脱離が容易になることでカーボンナノキャップが形成しやすくなり, CNT の成長が促進したと考えられる. また, 照射エネルギー 5 keV の Ar⁺ イオンビームを照射することで CNT の成長が抑制された理由として, Fig. 3(b)より, Ar⁺ イオンが SiC 表面から内部に侵入することで損傷が SiC 表面だけでなく内部にまで導入され, SiC 内部の結晶構造が乱されるアモルファス化が起こり, そして熱処理時において SiC の結晶構造が乱れている状態が SiC の六員環の構造を利用して C 原子が CNT を形成していく成長過程を阻害するため, 成長が抑制されたと考えられる.

Fig. 4 にそれぞれ Ar⁺ イオンビーム照射なしで生成した CNT, 照射エネルギー 1 keV 及び 5 keV の Ar⁺ イオンビーム照射後に生成した CNT のラマン分光法により測定したラマンスペクトルを示す. 1350 cm⁻¹ 付近の D バンドと 1600 cm⁻¹ 付近の G バンドのピークの強度比 (G/D 比) より生成した CNT の結晶性の評価を行うと, イオンビーム照射なしで生成した CNT 及び照射エネルギー 5 keV のイオンビーム照射後に生成した CNT の G/D 比はそれぞれ2.2, 2.3であった. それに対して照射エネルギー 1 keV の Ar⁺ イオンビーム照射後に生成した CNT の G/D 比は4.4と高い数値を示しており, 他二つと比較して結晶性のよい CNT が生成している可能性が高いことがわかった. 熱処理時において, 照

Fig. 4 Raman spectra obtained after annealing 6H-SiC (0001) surfaces (a) without and with Ar⁺ ion irradiation at (b) 1 keV and (c) 5 keV.

射エネルギー 1 keV の Ar⁺ イオンビーム照射により Si が脱離しやすくなっている状態が, 欠陥の少ない炭素六員環の形成を促進していることが推察できる.

今後, イオンビームの種類, 照射量等を変化させたときの CNT 生成について, またイオンビームを照射した SiC 表面の観察や表面損傷について調べる必要がある.

4. ま と め

熱処理前の SiC 表面に様々な条件で Ar⁺ イオンビームを照射することで, CNT 生成を促進及び抑制できることがわかった. また, 照射エネルギーを変化させることで結晶性のよい CNT を生成できる可能性が示唆された.

〔文 献〕

- 1) H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *Nature*, **384** (1996) 147.
- 2) W. A. de Heer, A. Châtelain and D. Ugarte: *Science*, **270** (1995) 1179.
- 3) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai: *Science*, **287** (2000) 622.
- 4) C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus: *Science*, **286** (1999) 1127.
- 5) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2620.
- 6) M. Kusunoki, J. Shibata, M. Rokkaku and T. Hirayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L605.
- 7) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko: *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 531.
- 8) M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, T. Hirayama and N. Shibata: *Chem. Phys. Lett.*, **366** (2002) 458.
- 9) J. F. Ziegler, M. D. Ziegler and J. P. Biersak: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B*, **268** (2010) 1818.
- 10) W. J. Weber, L. M. Wang, N. Yu and N. J. Hess: *Mater. Sci. Eng. A*, **253** (1998) 62.