

平成 21 年 6 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（C）一般

研究期間：2007～2008

課題番号：19510118

研究課題名（和文） シリコンカーバイド基板上での高密度高配向ピーポッドの創製

研究課題名（英文） Fabrication of high-density and highly-oriented peapods on SiC substrates.

研究代表者

大門 秀朗(HIDEAKI OKADO)

九州工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20324816

研究成果の概要：SiC(0001)基板を真空中で加熱して得られる高密度高配向カーボンナノチューブ(CNT)に C₆₀ を内包させ、高密度高配向ピーポッドを作製した。作製したピーポッドは透過電子顕微鏡で構造を観察した。高分解能電子顕微鏡観察から、CNT 内に C₆₀ がランダムに内包されている様子が観察された。これは、用いた CNT が直径約 5nm と比較的大きなマルチウォールであるため、C₆₀ が CNT 内に一次的ではなく、ランダムに内包されたことによるものだと考えられる。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス A[ナノ材料]

キーワード：ピーポッド、カーボンナノチューブ、フラーレン、シリコンカーバイド

1. 研究開始当初の背景

(1) シリコンカーバイド(SiC)はワイドバンドギャップ半導体であり、Siなどの従来型半導体と比較して破壊電界強度が一桁高く、高い動作温度、高い熱伝導率および大きな電子飽和速度を持った新素材であり、自動車、新幹線、電力変換などパワーデバイスへの応用が期待されている材料である。そのSiCを真空中で加熱することにより高密度高配向のCNTが形成されることがKusunokiらにより報告され、表面分解法と名づけられた。

このSiC表面分解法では、真空中に存在する酸素が非常に重要な役割を果たしており、高真空下($\sim 10^{-2}$ Pa)でSiC基板を加熱することにより、反応 $\text{SiC(s)} + (\text{O})(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{C(s)}$ が起こり、CNTが成長すると考えられている。

(2) CNTはグラフェンシートを丸めた中空構造をしている。その中にC₆₀などのフラーレンを内包したナノ複合材料が偶然発見され、ピーポッドと呼ばれている。ピーポッド

は様々な可能性を秘めた非常に魅力的な物質であるが、その研究はまだ緒についたばかりである。そのため、その構造特性や電子構造などはっきりと解明されていない部分も多く残されている。

しかし、その独特な幾何学的構造・電子構造を利用し、CNTの伝導特性を変調させることで電子デバイスへの応用が期待されている。またナノスケールの内部空間を利用すればナノリアクタとして応用できる。通常の有機分子と同サイズの空間で、分子にとって動ける方向が制限されるため、反応の進む方向を制御できる。またCNTにほとんど接した状態で内包されているため、電子雲が触媒の役割を果たし、バルクではみられないような反応が進む可能性がある。

2. 研究の目的

(1) SiC表面分解法を用いてCNTの生成を行う際に、真空度の違いがCNTの成長に与える影響を調べる。それらの結果から、表面分解法でのCNTの成長メカニズムについての知見を得ることを目的とする。

(2) SiC表面分解法により自己組織的に生成されたSiC基板上の高密度高配向CNTをテンプレートとして、フラーレンのひとつであるC₆₀を内包させ、SiC基板上に高密度高配向のピーポッドを創製することを目標とする。

3. 研究の方法

(1)(2)のいずれの場合でも、SiC基盤としてN-doped 6H-SiC(0001)C面基板(CREE社製、厚さ:0.33mm、サイズ:2×12mm²)を用いた。試料の前処理として、アセトン洗浄10分間、エタノール洗浄3分間、純粋すすぎ、純粋洗浄3分間、フッ酸洗浄10分間、純粋すすぎの順で基板の洗浄を行った。なお、フッ酸洗浄以外は超音波洗浄を行った。

(1)真空度の異なる実験装置として、超高温電気炉(大気、10⁵ Pa)、真空蒸着装置(~10⁻² Pa)、および超高真空装置(~10⁻⁷ Pa)の3種類を用いた。では、カーボンボートに試料を乗せて炉の中に入れ、大気中で加熱した。では、チャンバー内の電極に取り付けられたカーボンボートの上に試料をのせ、カーボンボートを通電加熱することにより間接的に試料を加熱した。真空ポンプには拡散ポンプを用いた。では、試料に直接通電することにより加熱した。同じ真空度(~10⁻⁷ Pa)でも、チャンバーをベークする前とベークした後でそれぞれ試料の加熱処理を行った。

試料の加熱温度はいずれの場合も1700で1時間とした。試料の温度はの場合には炉に取り付けられた熱電対で炉の温度をもって試料の温度とした。との場合にはパイロメータを用いて測定し、

さらに、の場合、真空度の状態を詳しく調べるために、試料を加熱する際のチャンバー内の残留ガス組成分析を調べた。残留ガス組成分析は、分圧真空計(キャノンアネルパテクス株式会社 M-066QG)を用いて行った。

(2)ピーポッドのテンプレートとなるCNTの生成には、(1)の で述べた方法を用いた。加熱温度と時間は1500で2時間加熱処理を行った。

生成されたCNTには先端部分にキャップが存在するため、フラーレンを内包させるためにはこれを取り外す必要がある。そこで同じ真空蒸着装置を用いて高真空(1.0×10⁻³ Pa)条件下で、650で2時間熱処理を施すことによりCNT先端のキャップを取り外した。

チューブ先端部分のキャップ除去処理を施したCNTをフラーレンC₆₀と共に石英管に入れ、高真空(1.0×10⁻³Pa)条件下で真空封入した。それを超高温電気炉を用いて650で8時間熱処理した。それにより、石英管内のC₆₀の蒸気圧を上昇させることで、キャップを除去したCNTの先端部分からフラーレンC₆₀をチューブ内へ充填する。その模式図を図1に示す。

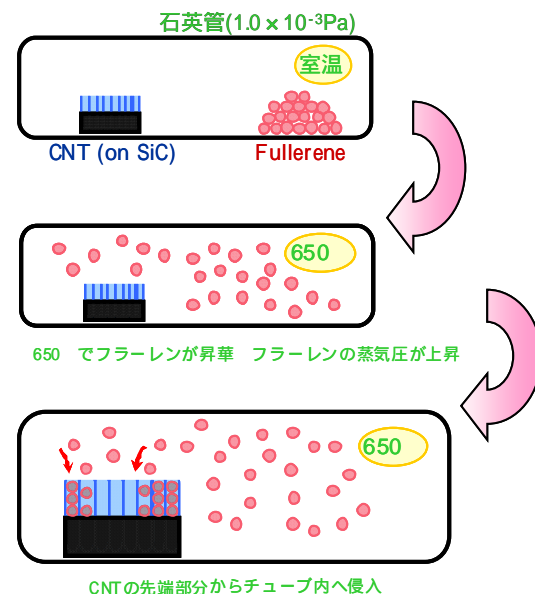


図1. SiC表面分解法で生成されたCNTにフラーレンC₆₀を内包させる模式図

(1)(2)の方法で作製した試料は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、表面、CNTやピーポッドの構造を観察した。

4. 研究成果

研究の主な成果

(1) それぞれの真空度で熱処理された SiC 基板の表面構造を断面 TEM で観察した。その結果を図 2 に示す。

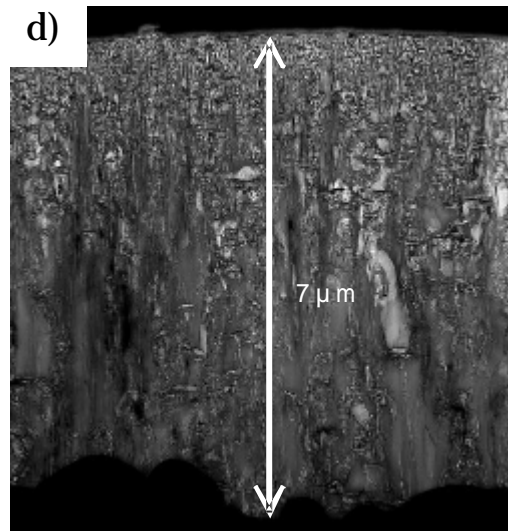
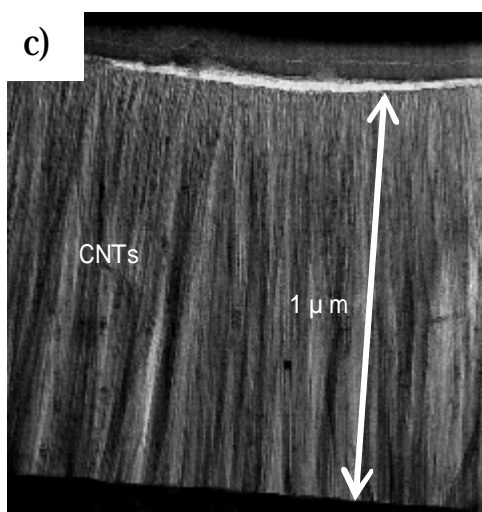
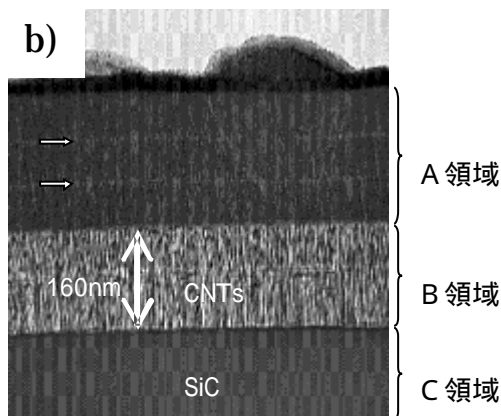
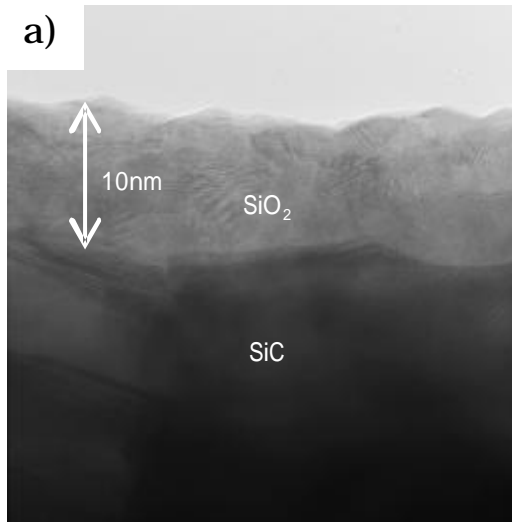


図 2 . それぞれの真空度で熱処理された SiC 基板の電子顕微鏡像。a)大気中(10^5 Pa) b)高真空中(10^{-2} Pa) c)超高真空中(10^{-7} Pa)ベーキング前 d)超高真空中(10^{-7} Pa)ベーキング後

図 2 a)に大気中(10^5 Pa)で加熱処理した試料表面の TEM 像を示す。この表面には、CNT は成長しておらず、平均厚さ約 10nm の多結晶の層が形成されているのが観察できた。この多結晶層から得られた電子線回折パターンから格子定数を求めたところ、この多結晶層は α -クリストバライトの SiO_2 であることが分かった。これは、熱処理した大気中の酸素分圧が高く、SiC 表面が酸化膜で覆われ、それ以上反応が進行しなかったためであると考えられる。

高真空($\sim 10^{-2}$ Pa)中で加熱処理を行った試料表面の断面 TEM 像を図 2 b)に示す。A 領域では、図左側に矢印で示した位置に薄い線が入っているのが分かる。これは TEM 観察用に試料を加工する際に表面改質を防ぐためにカーボン蒸着を 3 回行った結果である。B 領域では、高密度高配向な CNT が生成されたことが分かる。CNT の平均長さは約 160nm であった。C 領域は SiC 基板である。この真空度では、これまで報告があるように CNT が生成されていた。

超高真空(10^{-7} Pa)中で加熱処理した場合は、同じ真空度でもベーキングの前後で異なる構造が得られた。それぞれの TEM 像を図 2 c)および d)に示す。図 2 c)では、平均長さ約 $1 \mu\text{m}$ の高密度高配向な CNT が成長しているのが観察された。図 2 d)では、表面には、厚さ約 $7 \mu\text{m}$ で様々な方向を向いているグラファイトの層が確認できた。高分解能像からは、このグラファイトがファイバー状になっているのが観察できた。これらのことが

ら、試料表面には、カーボンナノファイバー (CNF)で構成されるグラファイト層が生成したのではないかと考えられる。

今回の実験で、の高真空中よりもさらに酸素分圧の低いと考えられるのベーキング前の超高真空中で、より長いCNTが生成されることが分かった。これまで考えられていたように、SiC表面分解法において、真空中に存在する酸素が表面で反応することにより、CNTが成長すると考えるのであれば、超高真空中でのCNTの生成率は、高真空中での成長率よりも低くなければならない。しかし、これは今回の結果と矛盾する。

ベーキング後の酸素分圧がさらに低い雰囲気中では、方向性がランダムなCNFによって構成されるグラファイト層が形成された。一般的に、ベーキングを行う前のチャンパー内の残留ガスには、主にH₂O、H₂、N₂、CO、O₂などがあり、ベーキングを行うとH₂だけが残ると考えられている。ベーキングを行う前後の残留ガスで、全圧に関してはほぼ同じであったが、分圧は異なる可能性は大いにある。

これらのことを踏まえて、SiC表面分解法におけるCNTの生成メカニズムをより詳しく調べるために、の真空チャンパーに分圧真空計を取り付け、加熱処理する前後のチャンパー内の残留ガス組成分析を行った。その結果を図3に示す。

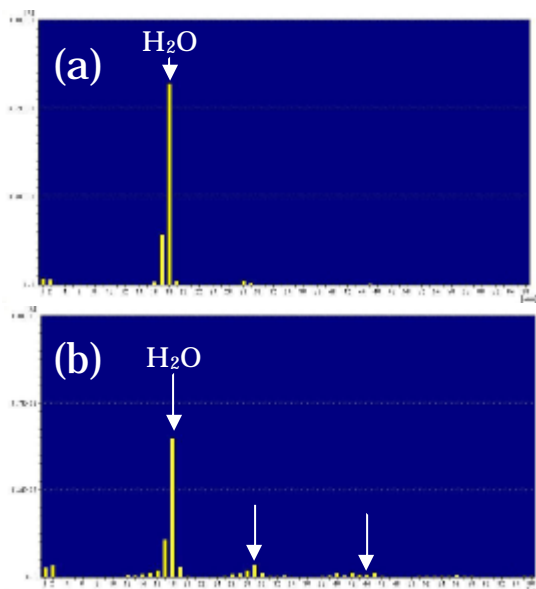


図3.高真空チャンパー内の残留ガスの分圧スペクトル。(a)加熱処理前。(b)加熱処理後。

図3(a)の加熱処理前のスペクトルでは質量数17、18、19のピークが非常に大きい。それらはOH、H₂O、H₃O⁺に対応するので、

チャンパー内の残留ガスは大半がH₂Oであることが分かる。試料加熱前から1000到達時のチャンパー内の残留ガスのスペクトルにはほぼ変化が見られなかった。つまり、試料表面での変化はほとんどなかったと考えられた。図3(b)の加熱処理後のスペクトルには、加熱前に見られなかったいくつかのピークが見られる。SiOの質量数は44であり、その位置にピークが観察された。加熱処理により、チャンパー内の酸素原子がSiC試料表面のSi原子と結合し、SiOとして表面から脱離していったのではないかと考えられる。これは、他の研究者によって、考案されていたSiC表面分解法におけるカーボンナノチューブの成長メカニズムと一致する。質量数40から45にかけての変化はさほど見られないが、質量数26から33にかけて新たなピークがいくつか現れていることが確認できた。ここで、質量数29から33にかけてのピークは、SiH³⁺、SiH₂²⁺、SiH₃⁺、SiH₄、SiH₅⁺に対応する。この結果より、今まで酸素だけがSiC表面上でのSi原子の脱離に影響を及ぼしていると考えられていたが、水素もSiC表面上からSi原子を脱離させるのに影響を及ぼしている可能性が示唆される。

(2) SiC表面分解法で生成されたCNTにフラーレンC₆₀を内包させた試料をTEM観察した。その結果を図4に示す。

図4(a)のTEM像は、SiC表面分解法で得られたCNTとほぼ同じ像が観察されたが、若干ざらついていて、図4(b)の電子線回折パターンでは、SiC基板に由来するスポットと、カーボンに由来する0002、1100スポットがリング状に観察された。C₆₀を内包する前のCNTだけの場合、これらのカーボングラファイト由来のスポットはリング状ではないため、C₆₀内包による構造変化により回折パターンが変化したと考えられる。

作製されたピーポッド中でC₆₀が一次元に並んでいる場合、あるいは、C₆₀がバルクのFCCの結晶構造を持っている場合、電子線回折パターンでそれに対応するスポットが現れるはずである。しかし、今回の実験ではそれらのスポットは観察されなかった。グラファイトに由来するスポットがリング状に観察されたことから、C₆₀が一次元構造をとらずランダムに配置されていると考えられる。これは、生成されたCNTがマルチウォールで比較的直径が太かったことが原因であると考えられる。報告されているピーポッドはシングルウォールの比較的直径が細いCNTに内包されている場合が多いため一次的に並ぶが、今回SiC表面分解法で生成されたCNTは直径が5nmと比較的太く、一次的な配列はとらなかったと考えられる。

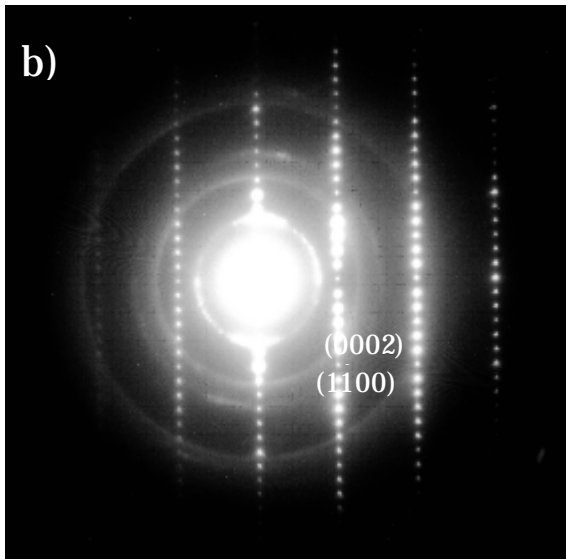
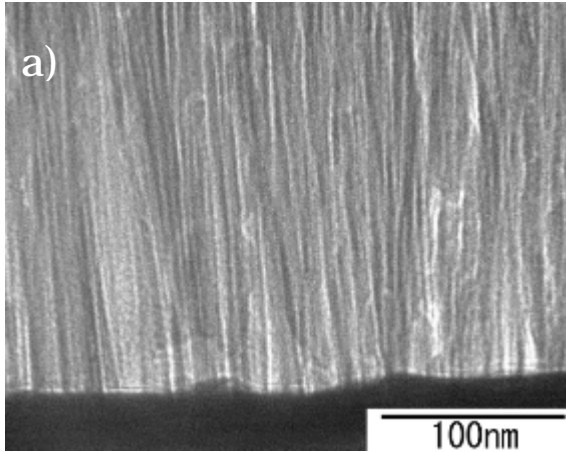


図 4 .SiC 表面分解法で生成された CNT を用いて作製されたピーポッド。(a)電子顕微鏡像 (b)電子線回折パターン

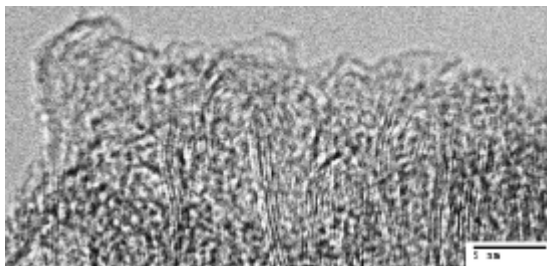


図 5 . ピーポッドの先端部分の高分解能観察像

図 5 に、今回作製されたピーポッドの先端部分の高分解能像を示す。直径約 5nm のマルチウォール CNT が高密度高配向に並んでいる様子が観察できる。その先端部分は平らになっているものが多く、計画通りキャップが除去されたと考えられる。CNT の内部に直径約 1nm の丸いドットがランダムに配列し

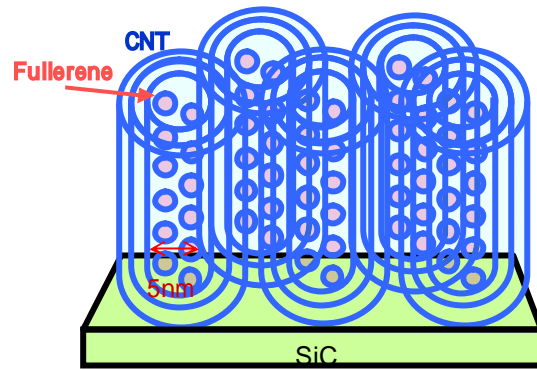


図 6 . 今回作製された SiC 基板上の高密度高配向ピーポッドの模式図

ているのが観察された。これらが内包させた C₆₀ で、電子線回折パターンから予想されたランダムに内包されている構造が直接観察できたものと考えられる。

以上のことをまとめた模式図を図 6 に示す。SiC 基板上で、マルチウォールの CNT にランダムに C₆₀ が内包された高密度高配向ピーポッドが作製できた。

得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

(1) CNT の合成方法には様々なものがあるが、多くは真空中で合成されている。しかし、今回の研究のように幅広い真空度にわたって調査された報告例は少ない。また、今回の SiC 表面分解法だけでなく、CVD 法で合成される場合にも微量なガスを混合することにより成長レートを飛躍的に向上させた結果が報告されている。良質な CNT を大量に生成する研究は国内外で多く行われており、今回の研究のような残留ガスや CNT 生成に際して生じるガスについての知見は当該分野において大きなインパクトを与えると考えられる。

(2) 高配向高密度のピーポッドを作製する報告は、これまで主に Si 基板上で CVD 法を用いて生成された CNT を用いた報告例がある。それらと比較して、今回の基板は SiC であり、また CNT 生成に際して触媒を必要としない表面分解法を用いている。今回の研究で、SiC 表面分解法でピーポッドの作製に成功したことは、国内外のナノ複合材料分野における研究に大きなインパクトを与えると考えられる。

今後の展望

(1)今回、CNT 成長に及ぼす真空度の影響に関しては、超高真空中での結果について、十分な実験や考察ができなかった。チャンパーのベーキングを行う前後で、チャンパー内の残留ガスの分圧は明らかに変わっていると考えられるが、その分圧の違いがどのような影響をもたらす、CNT 若しくは CNF(グラファイト層)を形成させるのかが重要な鍵となる。そのため、分圧真空計を用い、今回の研究では行うことのできなかった超高真空中での残留ガス分圧測定を行い、CNT/CNF の成長メカニズムを解明していく必要がある。

(2)今回初めて作製された高密度高配向ピーポッドは、用いた CNT がマルチウォールで比較的直径が太いため、C₆₀ が一次的に並ばなかった。(1)でも述べたように CNT 成長のメカニズムを研究し、シングルウォールで比較的直径の細い CNT が生成できれば、SiC 基板上で高密度高配向の理想的なピーポッドが得られると考えられる。引き続きピーポッド作製のための実験を計画したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

J. Yoshida, Y. Yonekubo, T. Nakanishi, H. Okado, M. Naitoh, T. Sakata, H. Mori, "Influence of the vacuum level upon the growth of carbon nanotubes on silicon carbide surface", Applied Surface Science, 査読有, **254**, (2008), 7723-7727.

〔学会発表〕(計 3 件)

J. Yoshida, Y. Yonekubo, T. Nakanishi, H. Okado, M. Naitoh, T. Sakata, H. Mori "Influence of the vacuum level upon the growth of carbon nanotubes on silicon carbide surface", 9th Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, November 11-15, 2007, 東京大学

橋本健二、大門秀朗「SiC 表面分解法を用いて生成した CNT を用いたフラーレンピーポッドの作製」、平成 20 年度応用物理学会九州支部学術講演会、平成 20 年 11 月 30 日、宮崎大学

橋本健二、大門秀朗、内藤正路「SiC(0001)基板上での高密度高配向ピーポッドの作製」、九州表面・真空研究会 2009(兼)第 14 回九州薄膜表面研究会、平成 21 年 6 月 13 日、九州工業大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

大門 秀朗

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号:20324816

(2)研究分担者

内藤 正路

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号:60264131