

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 8 月 28 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21510119

研究課題名（和文） 表面分解法によるカーボンナノチューブ/SiC ヘテロ接合の作製と物性評価

研究課題名（英文） Fabrication and property of CNT/SiC heterojunction formed by surface decomposition of SiC

研究代表者

丸山 隆浩（MARUYAMA TAKAHIRO）

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：30282338

研究成果の概要（和文）：SiC 表面分解法により，カーボンナノチューブ（CNT）/n-type 6H-SiC ヘテロ接合を作製し，界面の電子構造・電気的特性の解明を行った。電流－電圧特性と高分解能光電子分光測定の結果，本手法で作製した CNT 膜が金属的であり，CNT/SiC 界面にショットキー型の接合が形成されていることが明らかとなった。また，光電子スペクトルを詳細に解析することにより，界面での障壁高さが 1.38 eV であることがわかった。一方，本手法における CNT 生成過程について X 線吸収分光（XAFS）法を用いて，その場測定による解明を行い，生成メカニズムについて議論を行った。

研究成果の概要（英文）：Energy band alignment at the interface between carbon nanotubes (CNTs) and n-type 6H-SiC formed by the surface decomposition of SiC was investigated using high-resolution photoelectron spectroscopy (PES). PES results revealed that a Schottky barrier was formed at the interface and the barrier height was 1.38 eV. Current-voltage measurements of the interface showed rectifying behavior, which was consistent with the PES results. In addition, to clarify the formation process of CNTs, X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements were carried out.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ，SiC，ヘテロ接合，光電子分光，X 線吸収分光，表面分解法，電気的特性

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）と半導体のヘテロ接合系は，CNT の優れた電気的特性を半導体素子の中で活用するために有効な手段であり注目が集まっている。しかし，CNT はナノメートルスケールの微細な構造体で

ある上，作製には通常触媒が用いられるため，CNT と半導体を直接接合した構造を作製することは非常に困難である。これまで，触媒層を介して CNT と半導体が接合した構造や，CNT を半導体基板表面の上に塗布して CNT－半導体間の電気的特性を調べた報告はあるが，半導体の pn 接合のように CNT と半導

体結晶が直接結合を形成した構造を作製した例は非常に少ない。

そこで、我々のグループでは、SiCの表面分解によるCNT作製法に注目した。本手法は、SiC単結晶を真空中で高温加熱することでCNTを生成させるため、触媒を用いること無しにCNTを作製することが可能である(図1)。また、CNT/SiC界面において、CNTとSiC中の原子が直接的に結合を形成することが大きな特徴である。すなわち、本手法を用いることにより、CNT/SiCのヘテロ接合を自己組織的に形成することができる。しかし、研究を開始した当初は、本手法によるCNT生成に関して十分に理解されておらず、CNT膜の長さや結晶性の評価に関して系統的に調べることはほとんど行われていなかった。また、CNT/SiC接合の物性に関しても全く報告がなかった。

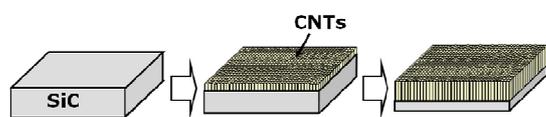


図1 SiC表面分解法によるCNT生成過程の模式図

## 2. 研究の目的

SiC表面分解法によりCNT/SiCヘテロ接合を作製し、本接合界面の電気的特性と界面電子構造を明らかにする。同時に、CNT生成時の成長条件(温度・時間)とCNT長さ・結晶性の関係の詳細を明らかにし、構造制御を目指す。さらに、その場X線吸収分光(XAFS)測定等を通じて、CNT生成のメカニズムの解明を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) SiC/CNTヘテロ接合の作製と制御

本研究では、n型の6H-SiC(000-1)基板を用いて、CNT/SiCヘテロ接合の作製を行った。HF処理を行ったSiC基板を、高真空チャンバー内で1500°C以上に加熱し、CNTを生成した。CNT膜作製後の試料をラマン分光と走査電子顕微鏡(SEM)により評価し、成長温度と時間に対して、CNTの結晶性と成長レートがどのように変化するかについて詳細に調べた。

また、作製したCNT膜の配向性を評価するため、XAFS測定を行った。試料にはSiC表面分解法で作製した長さ400nm程度のCNT膜を用い、立命館大学SRセンターBL2において、室温にてカーボンのK吸収端のXAFSスペクトル測定を行った。測定は全電子収量法により行った。

### (2) XAFS法によるCNT生成その場測定

SiC表面分解によるCNT生成メカニズムを解明するため、XAFS法を用いてCNT生成過程のその場測定を行った。測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK PF)のBL7Aにて実施し、高真空チャンバー内で加熱状態の6H-SiC(000-1)基板からCNTが生成する過程を、オージェ電子収量法を用いてカーボンのK吸収端スペクトルの測定を行うことにより調べた。

### (3) CNT/SiCヘテロ接合の電気的特性と界面電子構造

CNT/SiCヘテロ接合を作製し、CNT面とSiC面のそれぞれにオーミック電極を形成し、電流-電圧(I-V)測定を行った。また、界面バンドアライメントを調べるため、CNTを約5nm、および数百nm成長させたSiC基板と、CNT成長前のSiC基板の両者に対し、価電子帯とC1sピークの高分解能光電子分光測定を行った。測定は分子科学研究所UVSORのBL6Uにて行い、価電子帯スペクトルの測定は60eVで、C1sピークの測定は350eVの励起光で測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) SiC/CNTヘテロ接合の作製と制御

高真空チャンバー内で6H-SiC(000-1)基板の加熱を行った場合の、各成長温度における成長時間とCNT長さの関係を図2に示す。加熱時のチャンバー内の真空度は、約 $10^{-3}$ Paであった。成長温度にかかわらず、成長時間30分までは時間に比例してCNTが成長していくが、1時間を越えると成長レートが下がっていく様子がわかる。これは、CNT長さが長くなるほど、SiC表面からのカーボン原子の脱離が困難になるためと考えられる。また、成長温度が高いほどCNT長さが長くなり、250分間の成長では、1780°Cのとき4 $\mu$ m程度の長さとなった。

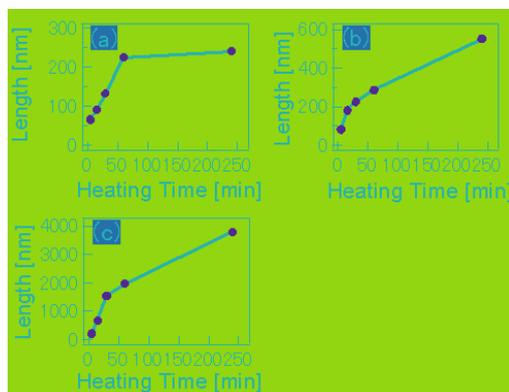


図2 成長時間とCNT長さの関係 成長温度 (a)1580°C, (b)1650°C, (c)1780°C

成長初期過程において、成長温度と成長レートの関係からアレニウスプロットにより、CNT 成長の活性化エネルギーを求めたところ、約 500kJ/mol という値となった。一方、ラマンスペクトル中の G/D 比から CNT の結晶性の評価を行ったところ、成長初期には加熱時間が長くなるにつれて結晶性が良くなったが、加熱時間が 1 時間を越えると変化は少なくなった。成長時間が 100 分を越えた試料の G/D 比は、約 1.2~1.6 であった。

次に、CNT 膜の配向性を評価するため XAFS 測定を行ったところ、図 3 上のようなスペクトルが得られた (図中の角度は、入射 X 線と試料表面のなす角度 (90° が垂直入射))。XAFS スペクトル中の 285 eV 付近の鋭いピークは  $\pi^*$  共鳴ピークであり、X 線の入射角度が表面垂直方向から傾くにしたがって、相対強度が減少していく様子がみられる。SiC 表面分解法で作製した CNT は垂直配向しているため、カーボン原子の  $\pi$  軌道が SiC 表面に対し平行方向を向いており、その結果、このような入射角度依存性が現れたと考えられる (図 3 下)。

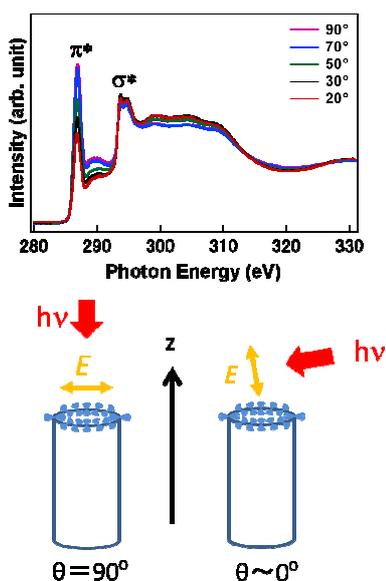


図 3 (上) CNT 膜の C K 吸収端 XAFS スペクトルの入射 X 線角度依存性 (角度は入射 X 線と CNT 膜表面の成す角度)。(下) CNT のグラフェンシートでの  $\pi$  軌道と入射 X 線の角度と電場ベクトルとの関係

図 3 のスペクトルから  $\pi^*$  共鳴ピーク強度の角度依存性を求め、CNT の配向度を示すオーダーパラメータ (OP) を算出したところ、0.38 という値となった。CNT が完全に垂直配向した場合は OP は 1 になるが、それと比較するとかなり小さい値となった。しかし、化学気相成長 (CVD) 法で作製した垂直配向 CNT 膜の場合、報告されている OP の値が

0.08~0.145 程度であることを考慮すると、垂直配向 CNT 膜としては配向性はかなり高いといえる。

## (2) XAFS 法による CNT 生成その場測定

SiC 表面分解法による CNT 生成過程を調べるため、成長温度に加熱した 6H-SiC(000-1) 基板に対し、XAFS 測定を行った。図 4 に各温度でのカーボンの K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。800°C では、報告されている SiC の XAFS スペクトルと同様の形状であった。また、1250°C ではグラファイトの K 吸収端と同様のスペクトルとなったことから、カーボン原子が結晶化し CNT が形成されたことがわかる。一方、1190°C では、X 線の入射角度が 30° のときはグラファイトのスペクトル形状と同じであるのに対し、垂直入射で測定したスペクトルは、スペクトル中の微細構造がぼけた形状となった。これは、SiC 表面に堆積したカーボン原子が完全に結晶化していないためと考えられる。また、XAFS スペクトルの X 線の入射角度依存性から、SiC 表面の分解初期には、表面平行方向に多数の C-C 結合が配向し、その後、CNT の先端部 (ナノキャップ) が形成されると考えられる。この結果は、最近の理論計算の結果に矛盾しない。

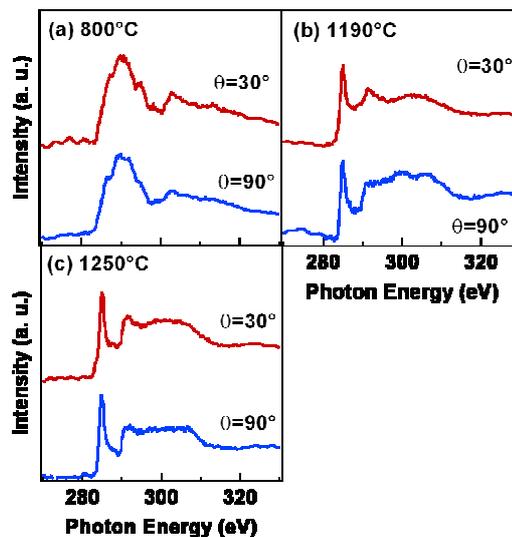


図 4 (a) 800°C, (b) 1190°C, および, (c) 1250°C で加熱状態の SiC(000-1) の XAFS スペクトル

## (3) CNT/SiC ヘテロ接合の電気的特性と界面電子構造

SiC 表面分解法により作製した CNT/n-type 6H-SiC ヘテロ接合の界面電気特性を調べるため、CNT と SiC の両表面に電極を形成し、電流-電圧 (I-V) 特性の測定を行った。なお、CNT 表面に形成した Au

電極から CNT 膜中への Au の拡散はほとんどみられなかったことを TEM 観察により確認している (図 5 (b))。図 5(a)に CNT/SiC ヘテロ接合の I-V 特性を示す。本図では CNT に正の電圧を印加した場合を正バイアスにとっている。図から CNT に正の電圧を印加した場合に電流量が増大し、整流特性を示すことがわかる。

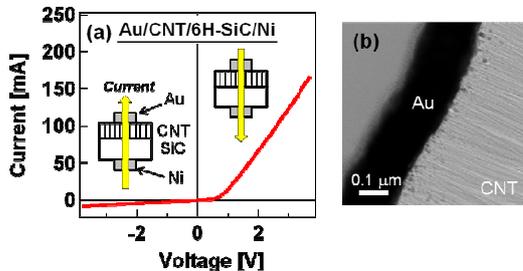


図 5 (a) CNT/n-type 6H-SiC 界面の電気特性、および、(b) CNT と Au 電極の界面の TEM 像

次に光電子分光測定により、CNT/SiC 界面のバンドアライメントの決定を試みた。まず、SiC(000-1)基板に対して測定を行い、価電子帯上端 (VBM) と C 1s ピークの結合エネルギーの決定を行った。次に SiC 上に CNT を 5 nm 成長させた試料の測定を行い、CNT と SiC の C 1s の界面での結合エネルギー差を求めた。さらに、CNT が数百 nm 成長した試料の測定を行い、C 1s ピークの結合エネルギーの決定と、価電子帯スペクトルの測定を行った。

以上の測定結果から、CNT/n-type 6H-SiC の界面バンドアライメントの決定を行った。結果を図 6 に示す。なお、CNT 膜の価電子帯スペクトルにフェルミ端の存在が観測されたことから、本実験で測定を行った CNT 膜は金属的であることがわかった。

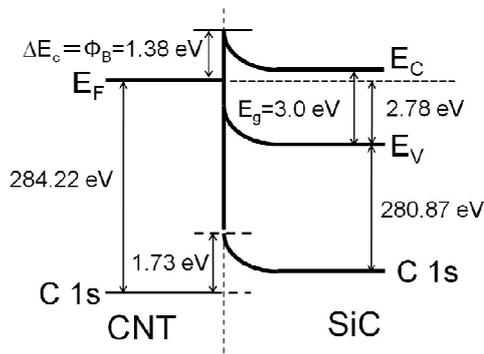


図 6 CNT/n-type 6H-SiC のバンドアライメント

得られたバンドアライメントより、SiC と CNT の界面には 1.38 eV の障壁が存在して

いることがわかる。CNT が金属的であることから、CNT/SiC 界面にいわゆるショットキー接合が形成されていると考えられる。界面での障壁の形成により、CNT と SiC の接合面において整流性が生じたと考えられる。

本研究の結果、SiC 表面分解法による CNT 生成に関して、CNT の生成過程や CNT の配向性など、CNT 膜の構造を制御し、また、結晶性を評価する上で重要となる情報を得ることができた。また、作製した CNT/n-type SiC 界面において、ショットキー接合が形成されていることを明らかにした。界面層無しに形成された CNT と半導体の接合は極めて稀であり、本成果は CNT のエレクトロニクス応用において、重要な役割を果たすことが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Takahiro Maruyama, Satoshi Sakakibara, Shigeya Naritsuka, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi, Band alignment of a carbon nanotube/n-type 6H-SiC heterojunction formed by surface decomposition of SiC using photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 101 巻, 2012, 092106 (4 page)
- ② Yoshihiro Mizutani, Naoya Fukuoka, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, Sumio Iijima, Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on SiO<sub>2</sub>/Si substrates at very low pressures by the alcohol gas source method using a Pt catalyst, *Diamond & Relat. Mater.*, 査読有, 26 巻, 2012, 78-82
- ③ Naoya Fukuoka, Yoshihiro Mizutani, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, Sumio Iijima, Low Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes in a High Vacuum using Pt catalyst in Alcohol Gas Source Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 51 巻, 2012 06FD23 (4 page)
- ④ Takahiro Maruyama, Yuki Ishiguro, Shigeya Naritsuka, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, Kenta Amemiya, Hideshi Ishii, Toshiaki Ohta, Near-edge X-ray absorption fine structure study of vertically aligned carbon nanotubes grown by the surface decomposition

of SiC, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有,  
51 巻, 2012, 055102 (3 page)

- ⑤ Takahiro Maruyama, Yoshihiro Mizutani, Shigeeya Naritsuka, Sumio Iijima, Single-Walled Carbon Nanotube Growth in High Vacuum using Pt Catalyst in Alcohol Gas Source Method, Mater. Express, 査読有, 1 巻, 2011, 267-272
- ⑥ Takahiro Maruyama, Satoshi Sakakibara, Shigeeya Naritsuka, Kenta Amemiya, Initial stage of carbon nanotube formation process by surface decomposition of SiC: STM and NEXAFS study, Diamond & Relat. Mater., 査読有, 20 巻, 2011, 1325-1328
- ⑦ K. Ueda, Y. Iijima, T. Maruyama and S. Naritsuka, Effect of Annealing in a Hydrogen Atmosphere on Carbon Nanocap Formation in Surface Decomposition of 6H-SiC(000-1), J. Nanotechnol. Nanosci., 査読有, 10 巻, 2010, 4054-4059
- ⑧ T. Maruyama, K. Sato, Y. Mizutani, K. Tanioku, T. Shiraiwa and S. Naritsuka, Low-Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Alcohol Gas Source Growth in High Vacuum, J. Nanotechnol. Nanosci., 査読有, 10 巻, 2010, 4095-4101

[学会発表] (計 55 件)

- ① 矢嶋孝敏, 成塚重弥, 丸山隆浩, “SiC 表面分解法による 4H-SiC 上への CNT 形成と CNT/4H-SiC ヘテロ界面の電気的特性”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 27p-G12-16, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市) 2013 年 3 月 27 日
- ② Takahiro Maruyama, Growth and Property of Carbon Nanotubes formed on SiC by Thermal Decomposition, Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) C4, Orland Florida, USA, 2012 年 12 月 10 日
- ③ Takahiro Maruyama, Yuki Ishiguro, Satoshi Sakakibara, Shigeeya Naritsuka and Kenta Amemiya, “In situ NEXAFS Study on Carbon Nanotube Growth Process by Surface Decomposition of SiC”, 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 1P-34、東北大学百周年記念会館 川内萩ホール (仙台)、2012 年 9 月 5 日
- ④ Takatoshi Yajima, Satoshi Sakakibara, Shigeeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Effect of Growth Temperature on Growth Rate in Carbon Nanotube Formation by Surface Decomposition of SiC”, 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム 1P-37、東北大学百周年

記念会館 川内萩ホール (仙台)、2012 年 9 月 5 日

- ⑤ T. Maruyama, S. Sakakibara, S. Naritsuka, H. Yamane and N. Kosugi, “Band alignment of carbon nanotube/n-type 6H-SiC heterojunction determined by photoelectron spectroscopy”, 第 31 回電子材料シンポジウム (EMS-31) Th3-7、ラフォーレ修善寺 2012 年 7 月 12 日
- ⑥ T. Maruyama, S. Sakakibara, Y. Ishiguro, S. Naritsuka, K. Amemiya, H. Ishii, T. Ohta, NEXAFS study on carbon nanotube growth by surface decomposition of SiC, The Annual World Conference on Carbon (Carbon 2012), 497, Auditorium Maximum, Krakow, Poland, 2012 年 6 月 18 日
- ⑦ 石黒祐樹, 榊原 聡, 伊藤宏晃, 矢嶋孝敏, 成塚重弥, 丸山隆浩, “SiC 表面分解法によるカーボンナノチューブ成長における昇温速度の影響” 第 59 回応用物理学関係連合講演会 15a-A3-4、早稲田大学 (東京都新宿区) 2012 年 3 月 15 日 - 18 日.
- ⑧ 丸山隆浩, 榊原悟史, 成塚重弥, 雨宮健太 “高温 NEXAFS その場測定によるカーボンナノチューブ成長初期過程の観察”、第 14 回 XAFS 討論会 3 O02、岡崎コンファレンスセンター、岡崎市、2011 年 9 月 11 日
- ⑨ Takahiro Maruyama, Satoshi Sakakibara, Hiroaki Itoh, Shigeeya Naritsuka and Kenta Amemiya, *In situ* NEXAFS study of Initial Growth Process of Carbon Nanotube by Surface Decomposition of SiC, 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT11), P133, Cambridge, UK 2011 年 7 月 11 日 & Satellite Meeting Metrology, Standardization and Industrial Quality of Graphene and Nanotubes (MSIGN11), Cambridge, UK, 2011 年 7 月 15 日
- ⑩ T. Maruyama, S. Sakakibara, H. Ito, S. Naritsuka and K. Amemiya, Formation Process of Carbon Nanocap in Carbon Nanotube Growth by Surface Decomposition of SiC, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2011 (NDNC 2011), Kunibiki Messe, Matsue, Japan, 2011 年 5 月 17 日
- ⑪ 石黒祐樹, 榊原悟史, 伊藤宏晃, 丸山隆浩, 成塚重弥, “表面分解法で 4H-SiC と 6H-SiC から成長したカーボンナノチューブのラマン分光法での比較”、第 40 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 1P-5、名城大学、2010 年 3 月 8 日
- ⑫ 丸山隆浩, 榊原悟史, 成塚重弥, 雨宮健

- 太、“SiC表面分解によるカーボンナノチューブ生成初期過程のその場NEXAFS測定を試み”第71回応用物理学会学術講演会 17a-ZQ-3、長崎大学、2010年9月17日
- ⑬ 榎原悟史, 丸山隆浩, 成塚重弥, “SiC表面分解法により形成したCNT/SiC接合界面の電気的特性”第71回応用物理学会学術講演会 16p-ZQ-3、長崎大学、2010年9月16日
- ⑭ Kuninori Sato, Takahiro Maruyama, Shigeeya Naritsuka, Enhancement Mechanism of SWNT Yield with Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Buffer Layer in Low Temperature Growth, 2009 MRS Fall Meeting K 5.27, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA, 2009年11月30日
- ⑮ Takahiro Maruyama, Fumiya Nakahama, Shigeeya Naritsuka, “Purification of Carbon Nanotube Films Formed on SiC Substrates by Surface Decomposition”, 2009 MRS Fall Meeting K 14.40, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA, 2009年12月1日
- ⑯ 丸山隆浩, 中浜郁也, 成塚重弥, “SiC表面分解法により生成したカーボンナノチューブ膜の精製”第70回応用物理学会学術講演会 9p-ZR-11、富山大学、2009年9月9日
- ⑰ Takahiro Maruyama, Kuninori Sato, Shigeeya Naritsuka, “Effects of Water Addition on Single-Walled Carbon Nanotube Growth by Alcohol Gas Source Method in High Vacuum”, 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT10), 278, Montreal, Canada 2010年6月30日

[図書] (計2件)

- ① Takahiro Maruyama, 他, Nova Science Publishers, Carbon Nanotube Growth by Surface Decomposition of SiC, 2009, 131-148
- ② Takahiro Maruyama, 他, In Tech, Initial Growth Process of Carbon Nanotubes in Surface Decomposition of SiC, 2011, 29-46

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

名称: グラフェン配線構造  
 発明者: 成塚重弥, 丸山隆浩  
 権利者: 学校法人 名城大学  
 種類: 特許  
 番号: 特許公開 2012-144421  
 出願年月日: 23年7月26日

国内外の別: 国内

名称: グラフェン素材の製造方法  
 発明者: 成塚重弥, 丸山隆浩  
 権利者: 学校法人 名城大学  
 種類: 特許  
 番号: 特許公開 2012-144420  
 出願年月日: 23年7月5日  
 国内外の別: 国内

名称: グラフェン素材の製造方法及びグラフェン素材  
 発明者: 成塚重弥, 丸山隆浩  
 権利者: 学校法人 名城大学  
 種類: 特許  
 番号: 特許公開 2012-144419  
 出願年月日: 23年6月14日  
 国内外の別: 国内

名称: グラフェン素材の製造方法及びグラフェン素材  
 発明者: 成塚重弥, 丸山隆浩  
 権利者: 学校法人 名城大学  
 種類: 特許  
 番号: 特許公開 2012-144415  
 出願年月日: 23年2月15日  
 国内外の別: 国内

[その他]  
 ホームページ  
<http://www.rz.meijo-u.ac.jp/labo/maruyama/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丸山 隆浩 (MARUYAMA TAKAHIRO)  
 名城大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 30282338

### (2) 研究分担者

成塚 重弥 (NARITSUKA SHIGEYA)  
 名城大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 80282680