

ナノチューブ成長用触媒金属の Si 酸化膜上における反応過程の SPELEEM による研究

SPELEEM study on the reaction process of metal catalyst for carbon nanotubes on an oxide layer on Si substrates

前田文彦^a、日比野浩樹^a、鈴木 哲^a、渡辺義夫^b、郭 方准^c

Fumihiko Maeda^a, Hiroki Hibino^a, Satoru Suzuki^a, Yoshio Watanabe^b, and FangZhun Guo^c

^aNTT 物性科学基礎研究所、^bNTT アドバンステクノロジー、^c高輝度光科学研究センター

^aNTT Basic Research Laboratories, ^bNTT Advanced Technology Co.,

^cJapan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

カーボンナノチューブの成長に用いる代表的な触媒である Fe に関する Si 基板表面における反応について、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU において SPELEEM を用いたその場観察により解析した。ボイドを形成した清浄表面と酸化膜が混在する表面を用いて、Fe 薄膜の局所的な元素分布と化学結合状態の解析を行ったところ、拡散が始まる閾温度は異なるもののどちらの領域でも Fe はシリサイド化しても基板へと拡散しており、Co とは異なる反応を示すことが判った。

The surface reaction of Fe, which acts as a catalyst for the growth of carbon nanotubes, was investigated *in situ* by SPELEEM at the beamline BL27SU of SPring-8. Using a Fe thin film formed on a Si substrate, where the void area of clean surfaces and oxide thin film area coexisted, we were able to observe the changes in the microscopic distribution and chemical state of Fe during the sample heating process. We found that Fe atoms form silicides and diffuse to the Si substrate at both void and oxide areas. This feature is different from the Co case, suggesting that the diffusion path of Fe differs from that of Co.

研究の背景と目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、その特異な形状ならびにサイズに由来した優れた物性を示し、広い応用範囲が見込まれている。特に CNT の電子物性は、構造(径やカイラリティ)によって大きく異なるため、CNT の構造を制御する手法の開発が多くの研究機関で進めら

れている。この CNT 作製の制御において最も重要なパラメータの一つが、触媒微粒子である。

例えば、CVD により CNT を作製する際に使用される Co や Fe 等の金属微粒子は、触媒として働き、単層か多層かなどの CNT の形態及び径が微粒子のサイズによって決定されると

考えられている。しかしながら、通常基板として使用される Si 上では、触媒金属が直接基板と接した場合にシリサイド化することによって触媒活性が失われてしまい、CNT が成長しない。そのため、基板である Si と触媒金属の反応過程を理解することは、触媒粒子の状態を制御する上で非常に重要であり、我々は Si 基板上における触媒金属の表面反応について研究を進めている^{1,2)}。

これまで我々は、CNT 成長の代表的な触媒金属である Fe や Co が反応緩衝層として Si 基板上に形成した SiO₂ 薄膜が存在する状況でどのような反応が起こるのか、軟 X 線を用いた内殻準位光電子分光によって巨視的な観点で解析を行った。その結果、Co がシリサイド化する温度が Fe よりも約 150°C も低いことや、SiO₂ 層が残っていても Co はシリサイド化してしまうことなど、触媒金属種によって異なる反応過程を経ることが判った¹⁾。また、Co について SPELEEM (Spectroscopic Photo Emission and Low Energy Electron Microscope) を用いて質量輸送も含めた微視的な反応解析を行ったところ、酸化膜上では Co は酸化膜を貫通して基板方向に拡散してしまい、表面に留まるのは酸化膜が無いボイド部分でシリサイド化した Co だけであることが判明した²⁾。この結果は、基板表面を酸化膜でパターンニングすることにより Co の位置を制御し、それにより CNT の成長する位置を制御できる可能性を示したものであり、微視的な観察により重要な知見が得られることが判った。そこで、もう一つの代表的な触媒金属である Fe について反応制御に関する知見を得るため、SPELEEM により微視的な観点で反応解析を行った。

実験

実験には、熱酸化により 1.8nm の酸化膜を形成した Si(001)基板を用いた。この基板を PEEM 解析室へ導入した後に 800°C に加熱することによって酸化膜中に清浄表面が露出するボイドを形成し^{3,4)}、そこへ電子線蒸着装置を用いて Fe を蒸着した。そして、この基板を段階的に 820°C まで加熱してその過程を SPELEEM を用いて観察した。

用いたビームラインは BL27SU で、エンドステーションとして SPELEEM の装置を接続して実験を行った。励起光の分解能については、入射光強度を確保するため SPring-8 におけるこの種の実験としては比較的悪い、 $E/\Delta E=3000$ の条件で行った。また、励起光の波長を掃引しながら 2 次電子像を観察することにより、領域を指定して X 線吸収スペクトルを導出することができる。これにより局所領域の X 線吸収スペクトルを測定し、化学結合状態の同定を行った。

実験結果と考察

図 1 は、Fe L 吸収端直上の励起光エネルギー 708eV で観察した基板温度 135°C における PEEM 像(2 次電子の部分収率像)である。明るい部分 a が酸化膜上に Fe 薄膜が形成されている領域で、暗い部分 b が清浄表面上に Fe 薄膜がある領域を示している。この PEEM 像の領域 a について、励起光のエネルギーを変えてその強度を測定することにより得られた Fe L 端吸収スペクトルを図 2 に示す。

室温から 695°C までスペクトル形状は全く変わらず、強度が徐々に減少しているのみである。軟 X 線光電子分光の結果¹⁾によると、室温では大気に曝したため酸化された状態であ

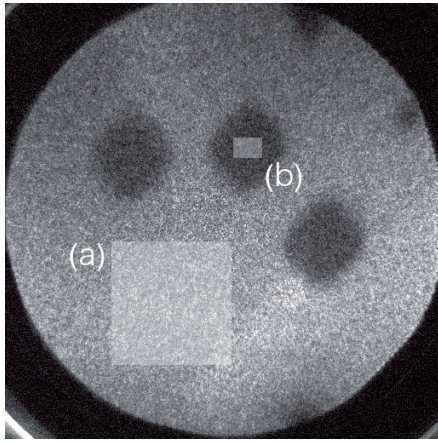


Fig.1 PEEM image of the sample. The diameter of field of view (FOV) is $30\ \mu\text{m}$, and the excitation photon energy was 708 eV.

るが、 600°C 付近まで加熱すると金属状態になって還元されることから、この温度領域では常に金属状態にあることが判る。さらに加熱して 735°C になるとスペクトル形状は大きく変化している。軟X線光電子分光の結果からこの温度領域では、シリサイド化していることから、このスペクトルはFeシリサイドと

同定でき、酸化膜上ではこの状態を 830°C まで保っていることが判る。

一方、清浄表面であるボイド上における変化を図3に示した。室温では、酸化膜上と同様のスペクトル形状で金属の状態を示しているが、加熱とともに徐々にスペクトル形状が変化しており、急激に変化することはなかった。 605°C では、シリサイド(FeSi)のスペクトル⁵⁾と同様の形状を示しており、完全にシリサイド化していることが判った。

これら測定した吸収スペクトルから吸収端における強度の変調の大きさ(エッジジャンプ)を用いて表面に存在する局所的なFe量を評価した。図4にエッジジャンプのバックグラウンドに対する比をまとめて示した。この図から、Feが拡散し始める温度に閾値があって清浄表面の方が酸化膜上より約 150°C 低いことが判る。表面における存在量が増える

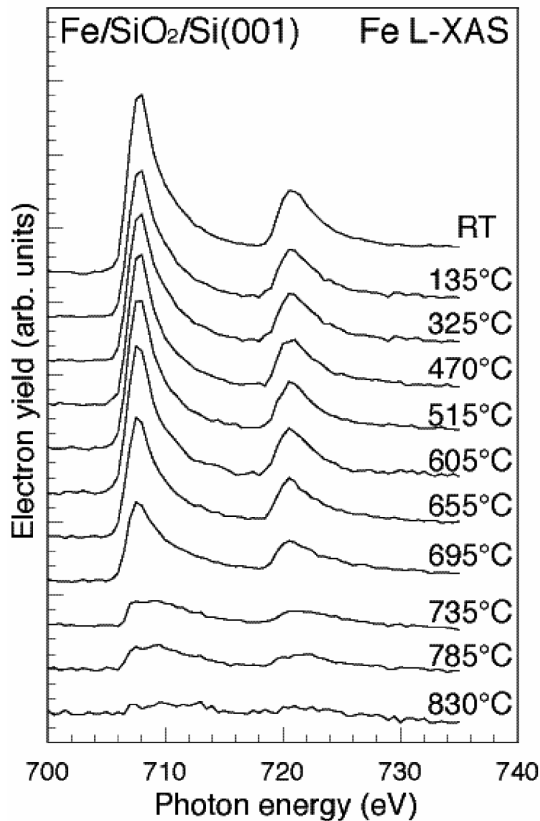


Fig.2 Fe L-edge XAS captured from oxide surface area (a) in Fig.1.

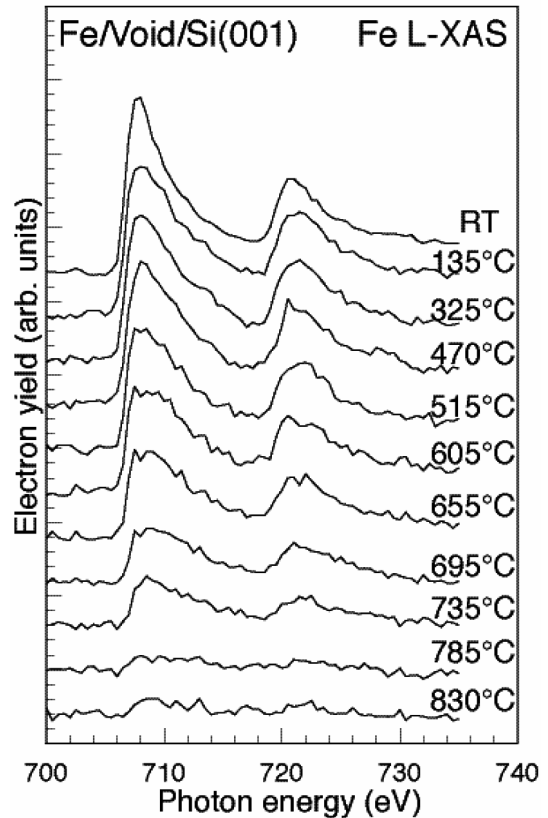


Fig.3 Fe L-edge XAS captured from clean surface area (b) in Fig.1.

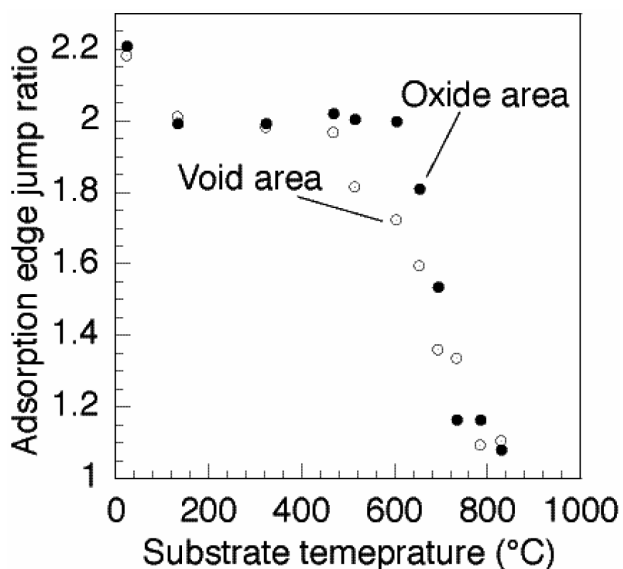


Fig. 4 Substrate temperature dependence on the edge jump of Fe L-edge XAS normalized by background captured from the oxide surface area, (a), and clean surface area, (b).

という結果は Fe は Co と同様に基板へ拡散することを示している。ただし、図 3 のスペクトルから 605°Cではシリサイドとなっているとわかるが、図 4 ではエッジジャンプ比はこれ以降も減少している。この結果は、シリサイドになると表面に固定され基板への拡散が起こらない Co の場合と異なる。即ち、Fe がある温度から基板へと拡散するのは Co と同様であるが、Co とは拡散経路が異なることを示唆している。

参考文献

- 1) F. Maeda et al., Physica E, **24** 19 (2004) .
- 2) F. Maeda et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech **4**, 155 (2006).
- 3) R. Tromp, et al., Phys. Rev. Lett. **55**, 2332 (1985).
- 4) M. Liehr, et al., J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1559 (1987).
- 5) F. Sirotti et al., Phys. Rev. B **48**, 8299 (1993).

論文発表状況・特許状況

- [1] 前田、日比野、鈴木、郭方、2006 年春第 53 回応用物理学関係連合講演会 23a-T-5 (口頭発表)

キーワード

・ PEEM: Photoemission Electron Microscope
 単色化された放射光を照射すると試料表面から光電子が放出される。この放出された光電子を拡大して像を得るものを光電子顕微鏡 (PEEM) と呼ぶ。さらに分光器を用いることによりエネルギー分解した光電子分光像が得られ、元素、化学状態の分布を調べることができる。