

シリコン系基板上でのカーボンナノチューブの 化学気相成長における触媒の効果

本間芳和[†]・小林慶裕・前田文彦

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 ☎ 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(2004 年 3 月 4 日受理)

Effect of Catalysts on Carbon Nanotube Growth on Silicon Substrates in Chemical Vapor Deposition

Yoshikazu HOMMA[†], Yoshihiro KOBAYASHI and Fumihiko MAEDA

NTT Basic Research Laboratories

3-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

(Received March 4, 2004)

We describe the behavior of iron and cobalt catalysts on silicon substrates in chemical vapor deposition (CVD) of carbon nanotubes. Nanoparticles of iron and cobalt exhibited a melting point drop in methane ambient. Nanoparticles present after nanotube growth are identified as Fe_3C and Co_3C , for iron and cobalt, respectively. These findings indicate that a eutectic compound of metal and carbon is formed in the methane ambient, resulting in the phase separation of graphite (nanotubes) as the carbon uptake in the catalyst melt increases. This supports the vapor-liquid-solid mechanism for the nanotube growth by CVD. Iron- or cobalt-silicide formation causes poisoning of the catalysts. However, the coexistence of oxygen due to native oxide on the silicon surface or the metal surface causes formation of a SiO_2 base that can prevent silicidation of iron particles.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNT)¹⁾の合成には、 SiC の高温分解^{2, 3)}などの特別な場合を除き、炭素源とともに金属触媒が必要である。炭素源と触媒金属の組み合わせには実に多くのものが試みられているが⁴⁾、その中でも鉄族の遷移金属がよく用いられている。しかし、SWNTの合成における触媒の役割はまだ十分に解明されていない。これを触媒と呼ぶことについても異論があるが、ここでは慣例に従って触媒という用語を用いる。SWNT合成における触媒作用としていわれていることは、炭素を含んだ分子が触媒表面で分解され、触媒金属中に取り込まれることにより炭素濃度が過飽和状態になり、その結果SWNTが成長するというものである⁵⁾。メタンやア

セチレン等の炭化水素分子が、遷移金属表面で触媒作用により分解されることは異論のないところであろう。実際、Niなどの表面ではグラファイトシート層のグラフェンが成長する⁶⁾。問題は、どのようなメカニズムで触媒金属中に炭素原子が取り込まれて過飽和状態になり、その結果、何故チューブ状の物質が形成されるかである。チューブ状のナノチューブとシート状のグラフェンのどちらが生成されるかについては理論計算の格好の舞台であるので⁷⁾、ここでは、触媒金属中に炭素原子が取り込まれて過飽和状態が達成されるまでの過程に注目してみたい。この説明としてよく用いられるものに、vapor-liquid-solid (VLS) 機構がある⁸⁾。これは、気相の原料が液相の触媒に溶け込み、過飽和状態が形成されて固相が析出するというモデルで、ひげ結晶の生成をよく説明する。最近では、Auの超微粒子を用いて、半導体のナノワイヤを生成する研究に盛んに利用されている⁹⁾。当然、ナノチューブの生成もVLS機構によるものとす

E-mail: homma@rs.kagu.tus.ac.jp

[†] 現所属 東京理科大学理学部物理学科

☎ 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

る考えは早い時期からあった¹⁰⁾。アーク放電法やレーザー蒸発法による合成では、遷移金属の融点よりも高い高温状態が作られ、その後冷却過程に入るのので、このモデルは都合がよい。一方、基板上での SWNT の合成に適した化学気相成長法 (CVD) の場合、成長温度は通常 1000 °C 以下であり、最近では 600 °C 以下でも SWNT が生成できたという報告もある⁴⁾。遷移金属の融点よりもはるかに低い温度である。しかも、成長中は炉の温度が一定に保たれる。このため、CVD でも遷移金属触媒が融解しているという報告^{5, 11)}がある一方、固相の触媒粒子から SWNT が生成されるという考えも根強い¹²⁾。

本報告では、Si や Si 酸化膜基板上における SWNT の CVD 成長に関し、Fe, Co 触媒の振る舞いの観察に基づいて、触媒の作用を考察してみたい¹³⁾。

2. 対象とする系

ここでは、炭素源と触媒金属の組み合わせとして、メタンと単一金属 (Fe あるいは Co) の単純な系を扱う。ただし、Fe については酸化鉄 (Fe_2O_3) も対象とする。基板は Si およびその酸化物の SiO_2 である。Si 上の Fe_2O_3 微粒子は加熱により還元されて Fe 微粒子になるので、触媒作用は Fe 微粒子と同じである。しかし、金属微粒

子と異なり、 Fe_2O_3 微粒子同士は凝集しないので基板上に均一に分散でき、ナノチューブ成長に対して触媒粒子のサイズ効果の点で異なる作用を持つ場合がある¹¹⁾。また、比較として Fe 触媒を気相からフェロセンとして供給する場合についても触れる。

金属触媒は市販の超微粒子あるいは真空蒸着で基板上に堆積した単層膜を用いた。市販の Fe, Co 超微粒子の直径は約 30 nm, Fe_2O_3 超微粒子の場合は約 10 nm である。蒸着膜はナノチューブ成長のための加熱の過程で微粒子化し、そのサイズはもとの蒸着膜の厚みによって変化する。膜厚 0.5 nm, 5 nm の場合、Fe の粒径は、それぞれ、5–8 nm, 50–70 nm 程度である。Co では少し小さめで、およそ 6 nm, 30 nm である。

それぞれの触媒を用いて Si 基板上に成長した SWNT の典型的な形態を Fig. 1 に示す。(a) は Fe 超微粒子を用いた場合で、凝集により大きな粒子が形成されるため、多層ナノチューブ (MWNT) と SWNT の両方が成長する。(b) は SiO_2 超微粒子の場合で孤立した SWNT のみが見られている。(c), (d) はそれぞれ Fe, Co 薄膜を用いた場合で、SWNT のバンドルが形成されている。

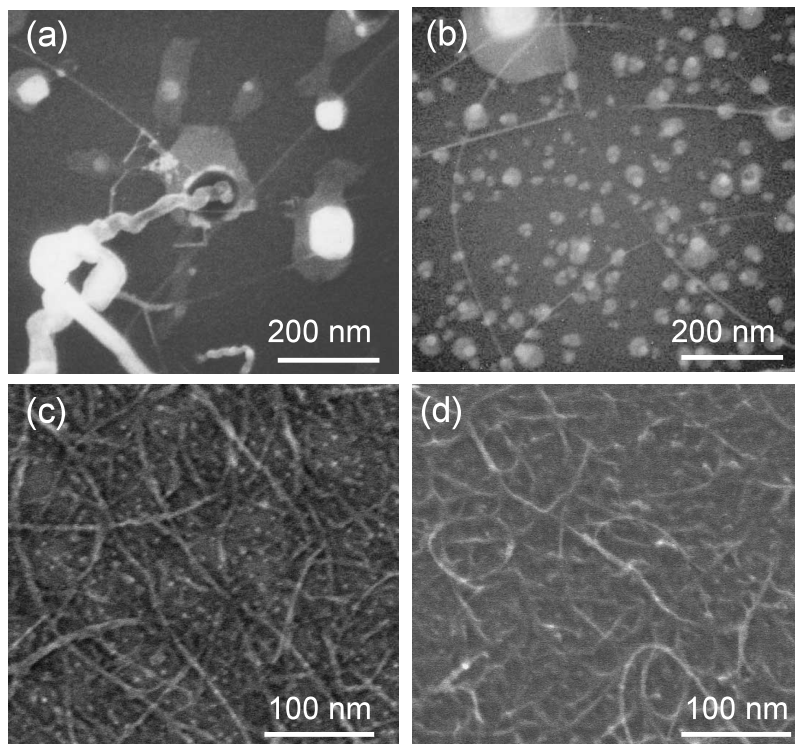


Fig. 1. SEM images of nanotubes grown on Si with CH_4 and various catalysts. The catalyst used and the growth temperature were: (a) Fe nanoparticles, 850 °C; (b) Fe_2O_3 nanoparticles, 950 °C; (c) 0.3 nm-Fe film, 850 °C; (d) 0.5 nm-Co film, 800 °C.

3. 触媒金属の融解について

メタンを用いた CVD では、SWNT が成長する温度は、典型的には 800 °C から 950 °C である。一方、バルクの Fe, Co の融点はそれぞれ 1535 °C, 1495 °C であり、はるかに高温である。しかし、これら金属がナノメートルサイズに微粒子化することにより、融点の降下が期待できる¹⁴⁾。これを確認するため、超微粒子を用いた実験を行った。金属の超微粒子は **Fig. 2** (a) や (c) のように、粒子同士が直線状に連なって樹枝状になっている。そこで、これを Si 基板上に分散して、加熱によって生じる形態変化を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した¹³⁾。観察は CVD 炉内での加熱後、試料を外に取り出して行った。

まず、Fe をメタンを流さずにアルゴン中だけで処理した場合、850 °C までは樹枝状の形状に変化はなかったが、**Fig. 2(b)** のように 900 °C では形状が大きく変化し、融解に伴うとみられる凝集が生じた。これは、直径約 30 nm の Fe 微粒子では、融点が 900 °C 付近まで低下することを意味する。なお、実験は 50 °C 間隔で行っているため、融点は 50 °C の精度でしか決定できない。ところ

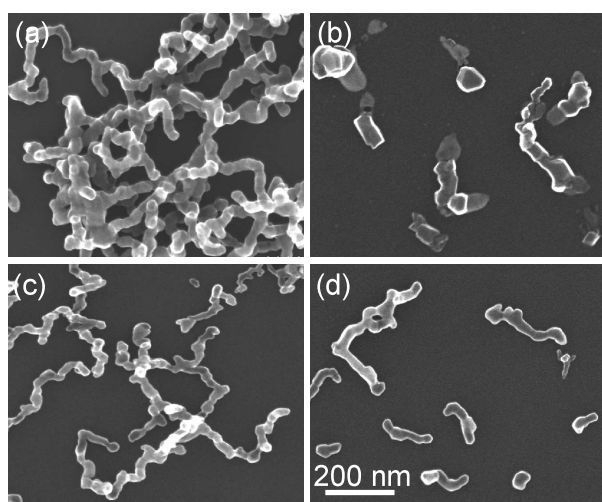


Fig. 2. SEM images of Fe nanoparticles with 30-nm diam. (a) After annealing at 850 °C in Ar. (b) After annealing at 900 °C in Ar. (c) After annealing at 600 °C in CH₄. (d) After annealing at 650 °C in CH₄.

が、メタン中ではさらに融点が低下した。**Fig. 2** (d) のように、650 °C で既に樹枝状形状の分断が認められ、粒子同士が滑らかにつながっている。したがって、650 °C 付近が融点と考えられる。これが単に熱拡散による変化でないことは、アルゴン中ではさらに高い温度まで樹枝状形状を保っていることから明らかである。

同様な実験を Co 超微粒子についても行った結果、アルゴン中では 650 °C で融解が認められた。メタン中では、50 °C ではあるが、さらに融点降下がみられた。以上の結果をまとめたものが **Table 1** である。粒径の小さい Fe₂O₃ 超微粒子についての実験結果も載せた。Fe₂O₃ 超微粒子は、樹枝状にはつながらずに基板上に分散されていたが、隣接した粒子の凝集から融点を判断した。粒径が小さい方が融点が下がる傾向が認められる。メタン中ではアルゴン中よりも融点が低下するという結果は、メタン中では炭素と Fe や Co との共融混合物が形成されることを意味している。Fe, Co とともに炭素との共融混合物を形成する金属であり、バルクの共融点は融点よりも、それぞれ 390 °C, 174 °C だけ低い¹⁵⁾。

さらに、CVD 成長温度で炭素との共融混合物を形成している間接的証拠として、成長後の触媒粒子が炭素化合物になっていることがあげられる。**Fig. 3** は、比較的大きな粒子を用いて、TEM 観察と電子回折を行った結果である。これらの粒子は斜方晶の Fe₃C, Co₃C と同定

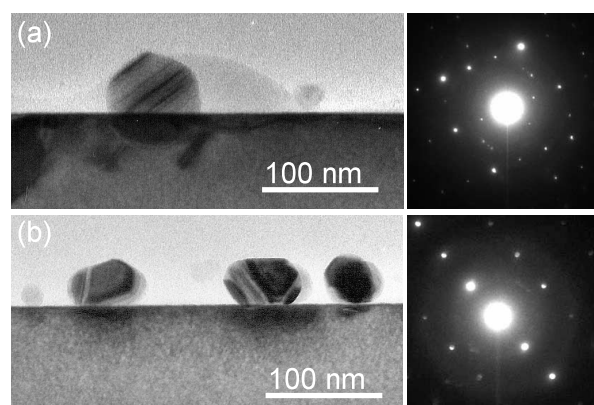


Fig. 3. Cross-sectional TEM images and diffraction patterns of nanoparticles after SWNT growth using CH₄. (a) Fe nanoparticles at 950 °C. (b) Co nanoparticles at 800 °C.

Table 1. Melting points of Fe and Co nanoparticles.

	Fe ₂ O ₃ nano-particles	Fe nano-particles	Fe bulk	Co nano-particles	Co bulk
size (nm)	5-10	30	—	30	—
melting point in Ar (°C)	700	900	(1535)	650	(1495)
melting point in CH ₄ (°C)	600	650	(1148) ^a	600	(1321) ^a

^aEutectic point of Fe-C system.

された¹³⁾。中には γ -Fe と同定できる粒子もあり、成長後の触媒粒子の組成が全て同じとはいえないが、炭素含有量の多い化合物が形成されていることは注目に値する。CVD 成長環境においてかなり高濃度の炭素を取り込んでいることがわかる。

このように、炭化水素ガス中で触媒微粒子が炭素との共融混合物を形成するとすれば、CVD における SWNT の生成を VLS 機構で説明するのに都合がよい。Fig. 4 はバルクの Fe-C 二元系に対する相図¹⁵⁾を簡略化したものである。ナノメータサイズの粒子では温度依存性、濃度依存性ともにバルクの相図とは異なるはずであるので、ここでは説明のためだけに温度と濃度の数値を明示せずに示す。サイズ効果に加え、共融混合物の形成により CVD 成長の温度では触媒粒子は液相となっている(図中 b-c)。曲率を持った共融混合物の液滴には気相から炭素が取り込まれ易いので、液滴中の炭素濃度が高まる。これにより過飽和状態が達成されれば、液相からのグラファイトの析出が生じる(図中 c-d)。ここにチューブ状の形状を安定化するメカニズムが存在すれば SWNT が生成される。

しかし、まだ様々な疑問が残っている。まず、ナノメータサイズの触媒粒子が融解しているとしても、バルクの相図を元にした議論が成り立つかどうかという点である。次に、ここでの触媒粒子の溶融の根拠は SEM による形態観察だけであるので、この形態変化がナノメータサイズの固体粒子の原子の移動によるという可能性を排除しきれていない。アルゴン中とメタン中で形態変化の温度が大きく異なるので、単純な熱拡散によるものではないことは確かである。しかし、ナノメータサイズになると粒子中の原子の個数が限られ、表面の割合が増加する。炭素と金属原子が混合した系で、液相でなくともダ

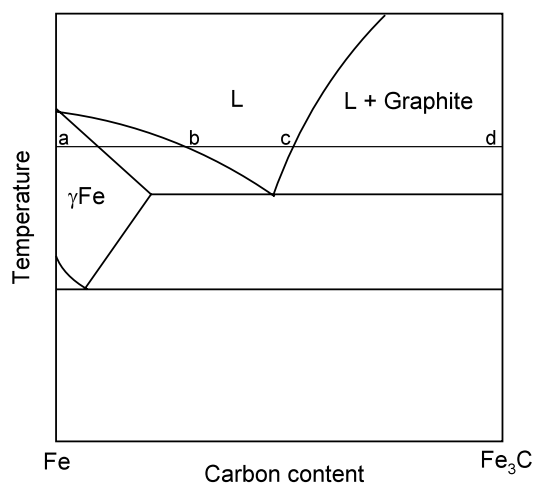


Fig. 4. Schematic phase diagram of Fe-C system.

イナミックな原子の移動がないとはいえない。実際、最近、TEM による多層ナノチューブ生成過程のその場観察から、540 °C の温度において 5 nm 程度の Ni 微粒子が結晶を保ったままナノチューブの生成に関与していることが報告された¹⁶⁾。面白いことに、多層ナノチューブの成長に伴い、Ni 微粒子の形状はダイナミックに変化している。電子線照射の影響の有無と、より高い温度で触媒粒子が固相を保つかどうか、興味深い点である。

4. 基板との反応

シリコン系基板上では、遷移金属と基板との反応によるシリサイドの形成という問題が存在する。シリサイド化が触媒の活性に影響する要因になっている。ここで、Si 基板上の Fe の場合には複雑な状況がある。Fig. 3 の TEM 像には、Fe₃C 粒子の周りに薄いコントラストの物質が認められる。Fig. 5 にはさらに小さい粒子の TEM 像と SEM 像を示す。触媒粒子が台座の上に載っていることがわかる。この台座は、電子線回折ではアモルファス、エネルギー分散 X 線分析 (EDX) からは Si と酸素が検出されるので、SiO₂ であることは間違いない¹³⁾。X 線光電子分光法を用いた研究から、酸化鉄は Si 上では比較的低い温度で還元され、一方 Si は酸化されて SiO₂ が形成されることが報告されている¹⁷⁾。この際、SiO₂

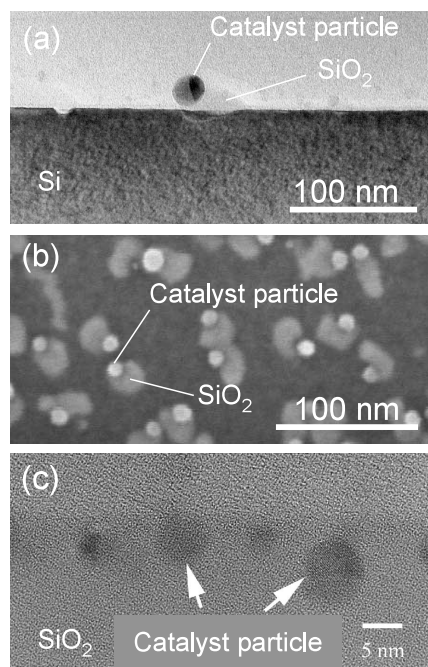


Fig. 5. Cross-sectional TEM and SEM images of Fe nanoparticles after SWNT growth using CH₄ at 950 °C. (a) Cross-sectional TEM image of nanoparticles on Si. (b) SEM image of nanoparticles on Si. (c) Cross-sectional TEM image of nanoparticles on SiO₂.

は Fe 微粒子の周囲に選択的に形成されることを Fig. 5 は示している。もとの粒子が Fe であるか Fe_2O_3 であるかに無関係に、ほぼ同じ形状が観察されるので^{11, 13)}、酸素は主に Si 基板表面の酸化膜に起因するものと考えられる。Fe 触媒では、この台座の SiO_2 が重要で、Fe のシリサイド化を防いでいる。Fig. 3 で見たように、Co の場合には台座が形成されない。後述するように、これが Si 基板上で Fe と Co の SWNT 生成温度の違いの原因になっている。一方、Fig. 5 (c) に示すように、 SiO_2 基板上では Fe 微粒子の SiO_2 表面下への潜り込みという現象がある¹⁸⁾。Si 基板上で Fe 微粒子の周りに SiO_2 の台座を作ると類似の現象で、Fe 微粒子は周りを SiO_2 で囲まれた方がエネルギー的に安定なのであろう。表面の問題として興味深い。 SiO_2 基板では Fe 微粒子を触媒として SWNT が効率よく生成されるので、Fe 微粒子は SiO_2 中に完全に潜り込むのではなく、海に浮かぶ氷山のように粒子の一部が表面に出ているものが多いと考えている。

成長温度が高くなると Si 基板上では Fe, Co ともシリサイド化が起こる。これは、触媒微粒子を Si 基板から隔てている SiO_2 が熱脱離してしまうためと考えられる。Co の場合は、Si 表面の薄い酸化膜（自然酸化膜あるいは化学酸化による膜：厚みは 1 nm 以下）が隔壁の役割を担っているだけなので、薄い酸化膜が熱脱離する 850 °C 程度の温度でシリサイド化が進行する。一方、Fe では上述のように自然酸化膜よりも厚い SiO_2 の台座が形成されるので、950 °C まではシリサイド化が抑制される。Fig. 6 に Fe, Co 微粒子について、それぞれ 1000 °C, 950 °C の CVD 成長工程を経た後の TEM 像と電子線回折パターンを示す。Fe では正方晶の FeSi_2 の回折パターンが Si 基板の回折パターンに重畳している¹³⁾。Co では (111) 面のファセットが見られるが、回折パターンは Si 基板

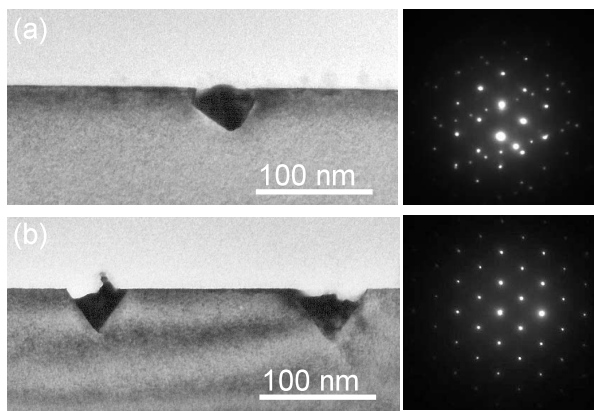


Fig. 6. Cross-sectional TEM images and diffraction patterns of nanoparticles after heating at high temperatures in CH_4 . (a) Fe nanoparticles at 1000 °C. (b) Co nanoparticles at 950 °C.

と差がない。しかし、EDX 分析からは明らかに反応物に Co が含まれている。これは、Si と格子定数の近い立方晶の CoSi_2 が形成されるため、Si に対してエピタキシャルにシリサイドの結晶化が生じたものと解釈できる。

シリサイドが SWNT 生成の触媒作用を持つかどうか、議論が分かれるところである。これはシリサイドには多くの組成の異なる結晶系が存在するためである。少なくとも、 FeSi_2 や CoSi_2 に関する限り、触媒作用はない。これは、これらが生成される温度では SWNT の収率が激減することから明らかであるが、さらに次のような実験からも確認した。通常の処理では Si 基板や触媒粒子表面が酸化されるため、超高真空中で Si(100) 表面を清浄化し、同じ真空槽内で Fe を 500 °C で蒸着した。その後、基板温度を 800 °C に上げたのち、大気に取り出し、CVD 成長を行った。Fig. 7 は 900 °C での CVD 成長後に観察した SEM 像と TEM 像である。<100> 方向に揃ったシリサイドの結晶がみられ、電子回折のパターンは Fig. 6 と同様正方晶の FeSi_2 であった。これらのシリサイド結晶の形状は CVD 前後で同じであり、いかなる温度においてもナノチューブの成長が認められなかった。CVD 前後で形状が変化しないという結果は、シリサイドが固相を保ったままであることを意味し、液相にならないとナノチューブの成長が起これないというモデルと整合する。

ところで、以上の結果からわかるように、Si のベアな表面では Fe, Co 触媒がシリサイド化するので、ナノチューブの成長が起これない。Si 基板上でこれらの触媒が活性な理由は、触媒粒子と Si を隔てる酸化物が存在するからである。Fe の場合には台座の SiO_2 が形成されるといっても、全ての粒子がうまく台座に載るわけではなく、シリサイド化する粒子も少なからずある。このため、Si 基板上では SiO_2 基板上よりも SWNT の収率が低い。また、Fe の粒径が 3 nm 以下と小さい場合にもシリサイド化が生じ易い。これは、台座として形成される

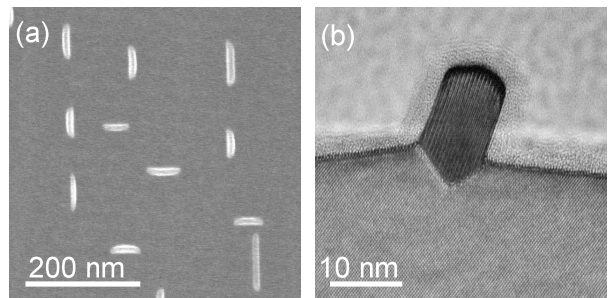


Fig. 7. (a) SEM and (b) cross-sectional TEM images of Fe-deposited Si substrate in ultrahigh vacuum. These images were taken after CH_4 CVD at 900 °C.

SiO₂が薄いため、容易に昇華してしまうためであろう。このような性質を用いると、Si基板上のSiO₂パターン上のみナノチューブを成長することができる。実際、固相の鉄ではなくフェロセン蒸気を用いて気相から触媒を供給する方法では、キシレンを炭素源に用いたCVDで選択的にSiO₂パターンの上に多層ナノチューブが成長する¹⁹⁾。この方法では、高温にしたSi基板に触媒を気相から供給するため、自然酸化膜が熱脱離したベアなSi面に到達したFeは直ちにシリサイドを形成する。一方、厚いSiO₂膜上では金属のFe微粒子が形成され、ナノチューブが成長する²⁰⁾。

5. おわりに

化学気相成長法による単層カーボンナノチューブ成長における触媒金属の役割とSi基板との反応の影響を論じた。触媒金属が融解しているとする、矛盾なく説明できる実験結果をいくつか示した。また、カーボンナノチューブの成長メカニズムもvapor-liquid-solid機構から理解できる。しかし、ナノ粒子の振る舞いをバルクの延長で考えることの妥当性をさらに検討しなければならない。実験的には、化学気相成長法の雰囲気下でのナノ触媒のその場電子顕微鏡観察や電子線回折を行うことが必要である。カーボンナノチューブの生成に限らず、ナノ触媒の作用を実環境下でその場計測する技術は非常に重要であり、計測技術の新しいフロンティアとして研究開発を進めるべき分野である。

謝 辞

本研究は山下隆之氏(東海大開発工, 現アルバック), 高木大輔氏(明治大理工), Jung Yung-Joon氏(Rensselaer Polytechnic Institute)の協力を得て, NEDO国際共同研究助成事業「半導体/インターコネクション自己形成によるナノ集積システムの構築」(代表 荻野俊郎横浜国立大学教授)の支援のもとに実施しました。これら関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature* **363**, 603 (1993).
- 2) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata and K. Kaneko: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 531 (2000).
- 3) V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F.M. Ross and Ph. Avouris: *Nano Lett.* **2**, 1043 (2002).
- 4) 例えば, 次の文献に詳しく記述されている: S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.* **360**, 229 (2002).
- 5) 例えば E.F. Kukovitsky, S.G.L'vov and N.A. Sainov: *Chem. Phys. Lett.* **317**, 65 (2000).
- 6) C. Oshima and A. Nagashima: *J. Phys. Condes. Matter* **9**, 1 (1997).
- 7) 例えば J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle and J.-C. Charlier: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 275504 (2001).
- 8) R.S. Wabner and W.C. Ellis: *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- 9) M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith and C. M. Lieber: *Nature* **415**, 617 (2002).
- 10) Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita and T. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **33**, L 526 (1994).
- 11) Y. Homma, T. Yamashita, P. Finnie, M. Tomita and T. Ogino: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **41**, L 89 (2002).
- 12) Y. Li, W. Kim, Y. Zhag, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai: *J. Phys. Chem. B* **105**, 11424 (2001).
- 13) Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y.J. Jung and P.M. Ajayan: *J. Phys. Chem. B* **107**, 12161 (2003).
- 14) Ph. Buffat and J-P. Borel: *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- 15) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker and L. Kacprzak: "Binary Alloy Phase Diagrams Vol. 1 and 2" (American Society for Metals, Metals Park, 1986).
- 16) S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B. S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen and J.K. Nørskov: *Nature* **427**, 426 (2004).
- 17) K. Prabhakaran, Y. Watanabe, K.G. Nath, Y. Homma, T. Ogino, K.V.P.M. Shafi and A. Ulman: *Surf. Sci.* **545**, 191 (2003).
- 18) Y.J. Jung, Y. Homma, T. Ogino, Y. Kobayashi, D. Takagi, B.Q. Wei, R. Vajtai and P.M. Ajayan: *J. Phys. Chem. B* **107**, 6859 (2003).
- 19) Z.J. Zhang, B.Q. Wei, G. Ramanath and P.M. Ajayan: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3764 (2000).
- 20) Y.J. Jung, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran and T. Ogino: *Nano Lett.* **3**, 561 (2003).